Francisco Guilherme Esteves Nogueira

**CATALISADORES DE Ni PROMOVIDOS COM Mg e Nb PARA
REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO COMO MOLÉCULA
MODELO DO BIO-ÓLEO**

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Profa. Dr^a. Elisabete Moreira Assaf

**São Carlos
2014**

Dedicatória,

Dedico este trabalho aos meus pais Nogueira e Rosa e a meu irmão Dedé e a minha namorada Juliana que não mediram esforços para que eu chegasse até essa etapa de minha vida. A presença de vocês significou sempre a segurança e a certeza de que eu não estava sozinho nessa caminhada. A jornada foi longa, muitas dúvidas, muitos medos e muitas horas de estudo e trabalho, porém o fardo sempre ficava mais leve depois das nossas longas conversas, amo vocês!

Gui

Às vezes ouço passar o vento; e só de ouvir o vento passar, vale a pena ter nascido.

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

A finalização da presente tese de doutorado reflete uma longa caminhada, nem sempre fácil de percorrer. No entanto, para ultrapassar os momentos mais tempestuosos, muito valeram o apoio, a compreensão, o sábio conhecimento, a amabilidade, a generosidade e o eterno carinho daqueles que me são mais próximos.

Uma injustiça seria cometida se aqui não fizesse um especial agradecimento, desde logo: A Profa. Dra. Elisabete M. Assaf, pela dedicação, amizade e ensinamentos, elucidando-me sobre os erros cometidos e apontando caminhos a seguir.

Agradeço também aos amigos do laboratório: Yvan, Kaka, Fran, Alessandra, Amanda, Flávio, Thaisa, Vivian, Débora, Paulo, Gabi, Tati, Fernando e ao Paulo Assaf meu companheiro de fim de semana.

Um agradecimento especial ao João Henrique pela disponibilidade de sempre, ao Hudson pelo ajuda nos tratamento dos dados de XAS, a Cristiane Rodella do LNLS pelas análises de XPS, aos funcionários do CAQI da USP, e aos meus amigos Elaine, Kele, Amanda e Leandro que também contribuíram, direta ou indiretamente, para a execução deste trabalho.

Gostaria também de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado (142086/2011-8), ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), ao Departamento de Engenharia Química da UFSCAR e ao Departamento de Engenharia de Materiais DEMA/UFSCAR, pela disponibilidade nas análises.

Finalmente, gostaria de agradecer, de forma muito especial, a minha namorada Juliana, pelo seu carinho e amor, e pelo seu apoio sempre incondicional e grande incentivo na execução dos meus estudos e da minha atividade profissional.

"Talvez não cheguei aonde planejei ir.
Mas cheguei, sem querer, aonde meu coração queria chegar, sem que eu o soubesse"

Rubem Alves

RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias para geração de hidrogênio no Brasil tem se tornado um fator relevante, pois se trata de uma fonte de combustível limpa que pode ser obtida a partir de diversas matérias-primas renováveis. Entre essas tecnologias pode-se destacar a reforma a vapor do bio-óleo, proveniente da pirólise da biomassa. O bio-óleo consiste em uma mistura complexa de diversos compostos orgânicos oxigenados tais como: aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, carboidratos, alcoóis, entre outros, sendo o ácido acético um dos compostos majoritários (~12-15%), o qual pode ser utilizado como molécula modelo do bio-óleo em reações de reforma a vapor. Entretanto, a reforma a vapor do ácido acético apresenta algumas dificuldades, como a formação de coque na superfície dos catalisadores, o que pode resultar na desativação do mesmo. Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver catalisadores a base de níquel (Ni) promovidos com magnésio (Mg) e nióbio (Nb) suportados em alumina (γ -Al₂O₃), para aplicação na reforma a vapor do ácido acético, visando minimizar e/ou modificar a estrutura dos depósitos carbonáceos, bem como aumentar a atividade e seletividade para o hidrogênio. Para isso, sintetizaram-se inicialmente três catalisadores com diferentes teores de Ni, (10, 15 e 20%), suportados em alumina, sendo que o catalisador com 15% de Ni em massa foi o que apresentou melhor seletividade e atividade para a reforma a vapor do ácido acético. A partir da melhor carga de Ni, adicionaram-se quatro diferentes teores de Mg e Nb 1,0%; 2,5%; 5,0% e 10% em massa. Entre os catalisadores promovidos com Mg, o catalisador com 5,0% de Mg (15%Ni5%Mg/Al), apresentou uma conversão de 96% para o ácido acético, com seletividade para o hidrogênio em torno de 65% a 600 °C. Além disso, este catalisador apresentou menor taxa de formação de coque e menor tamanho de partícula de Ni⁰, comparado ao catalisador não promovido (15%Ni/Al), evidenciando que a adição de Mg pode prevenir a sinterização das partículas de Ni. Entre os catalisadores promovidos com Nb, o catalisador 15%Ni2,5%Nb/Al apresentou maior seletividade para o hidrogênio (~73%) a 600 °C comparado aos demais. Apesar de ter apresentado um maior tamanho de partícula Ni⁰, a adição de Nb aumentou a capacidade de decomposição do metano, proveniente da reação de decomposição e metanação do ácido acético, favorecendo a produção de hidrogênio, além de promover a formação de nanoestruturas de carbono. Assim, a adição de promotores catalíticos como os estudados neste trabalho pode contribuir para o aumento na produção de hidrogênio, seja pela redução nos depósitos carbonáceos ou pela modificação das estruturas de carbono formados na superfície dos materiais.

ABSTRACT

The development of technologies for generating hydrogen in Brazil has become an important factor because it is a source of clean fuel which can be obtained from different renewable raw materials. Among these technologies, the steam reforming of bio-oil from the pyrolysis of biomass can be highlighted. The bio-oil is a complex mixture of different oxygenated organic compounds such as aldehydes, carboxylic acids, ketones, carbohydrates and alcohols with acetic acid being one of the major compounds (~12-15%), which may be used as a model molecule of bio-oil steam reforming reactions. However, the steam reforming of acetic acid presents some difficulties, such as coke formation on the surface of the catalysts, which may result in its deactivation. Thus, this work aimed to develop catalysts based on nickel (Ni) promoted with magnesium (Mg) and niobia (Nb) supported on alumina (γ -Al₂O₃), for application in steam reforming of acetic acid in order to minimize the formation of carbonaceous residues, as well as increase the activity and selectivity for hydrogen. For this purpose, initially three catalysts were synthesized with different Ni content, (10, 15 and 20%), and the catalyst with 15% Ni mass showed the best activity and selectivity for the steam reforming of acid acetic acid. From the best Ni loading, was added four different concentrations of Mg and Nb, 1%; 2.5%; 5% and 10% by weight. Among the catalysts promoted with Mg, the catalyst with 5% Mg (15% Ni/5% Mg/Al) at a temperature of 600 °C, showed a 96% conversion of acetic acid, with selectivity to hydrogen of around 65 %. In addition, this catalyst showed lower rate of coke formation and lower Ni particle size compared to the non-promoted catalyst (15% Ni/Al), showing that the addition of Mg can prevent sintering of Ni particles. Among the catalysts promoted with Nb, the catalyst 15% Ni 2, 5% Nb/Al showed higher selectivity to hydrogen (~73%) at 600 °C compared to the others. Despite having a larger particle size, the addition of Nb increased the capacity of decomposition of methane from of the decomposition reaction and methanation of acetic acid favoring the production of hydrogen and promoted the formation of nanostructures. Thus, the addition of catalytic promoters can contribute to the increase in hydrogen production, either by a reduction in carbonaceous deposits or the modification of structures formed on the surface of the materials.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema simplificado da reforma a vapor do ácido acético e simultânea decomposição catalítica do metano proveniente do ácido acético para produção de nanoestruturas de carbono e hidrogênio.	4
Figura 2 - Decomposição do ácido acético de acordo com as barreiras de energia no plano cristalográfico do Ni (111).	9
Figura 3 - Diagrama das possíveis reações do ácido acético (acetona) sobre o ZrO_2	11
Figura 4 - Perfil do RPT- H_2 para o catalisador Ni/ γ - Al_2O_3	12
Figura 5 - (a) Representação da célula unitária; (b) Estrutura (100) do MgO. A cor branca representa a primeira camada de átomos de oxigênio; o cinza representa a camada subjacente de oxigênio e as esferas pretas os átomos de magnésio.	14
Figura 6 - Representação esquemática da célula unitária do espinélio.	15
Figura 7 - Perfil de TPO: (a) Ni/ γ - Al_2O_3 e (b) Ni/ γ - $MgAl_2O_3$ após a reação a 750 °C com 20% CH_4/Ar	16
Figura 8 - Esquema ilustrativo da interação entre a platina e o óxido de nióbio (Pt-NbO _x)...	18
Figura 9 - Esquema simplificado da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.	25
Figura 10 - A) Difratomogramas dos catalisadores calcinados a 650 °C e do suporte: (a) γ - Al_2O_3 ; (b) 10Ni/Al; (c) 15Ni/Al e (d) 20Ni/Al; B) Difratomogramas dos catalisadores reduzidos a 750 °C: (a) 10Ni/Al; (b) 15Ni/Al e (c) 20Ni/Al.	28
Figura 11 - Difratomogramas dos catalisadores calcinados a 650 °C: (a) 15Ni/Al; (b) 15Ni1Mg/Al; (c) 15Ni2,5Mg/Al; (d) 15Ni5Mg/Al e (e) 15Ni10Mg/Al.	30
Figura 12 - Difratomogramas dos catalisadores reduzidos a 750 °C: (a) 15Ni/Al; (b) 15Ni1Mg/Al; (c) 15Ni2,5Mg/Al; (d) 15Ni5Mg/Al e (e) 15Ni10Mg/Al.	31
Figura 13 - DRX dos catalisadores calcinados a 650 °C: (a) γ - Al_2O_3 ; (b) 15Ni/Al; (c) 15Ni1Nb/Al; (d) 15Ni2,5Nb/Al; (e) 15Ni5Nb/Al e (f) 15Ni10Nb/Al.	33
Figura 14 - Difratomogramas dos catalisadores reduzidos a 750 °C: (a) 15Ni/Al; (b) 15Ni1Nb/Al; (c) 15Ni2,5Nb/Al; (d) 15Ni5Nb/Al e (e) 15Ni10Nb/Al.	34
Figura 15 - Espectros próximos a borda K do Ni para os catalisadores calcinados: (a) espectros do catalisador 15Ni/Al e dos catalisadores promovidos com Mg; (b) espectros para o catalisador 15Ni/Al e dos catalisadores promovidos com Nb; (c) espectros para as espécies de referências NiO, $NiAl_2O_4$ e para o catalisador 15Ni/Al; (d) combinação linear do espectro para o catalisador 15Ni/Al.	35

- Figura 16** - (a) Módulo da transformada de Fourier do sinal EXAFS na borda K do Ni para o catalisador 15Ni/Al; (b) módulo da transformada de Fourier do catalisador 15Ni/Al e respectivos caminhos de retroespalhamento utilizados no refinamento; (c) Módulo da transformada de Fourier do sinal EXAFS na borda K do Ni para o NiO..... 37
- Figura 17** - (a) Módulo da transformada de Fourier para o sinal EXAFS na borda K do níquel para os catalisadores promovidos com magnésio..... 38
- Figura 18** - Módulo da transformada de Fourier do sinal EXAFS na borda K do níquel para catalisadores promovidos com magnésio e os respectivos caminhos de retroespalhamento utilizados no refinamento..... 39
- Figura 19** - (a) Espectros XANES para o catalisador 15Ni5Nb/Al, NiO e NiAl₂O₄; (b) combinação linear próximo a borda K de absorção do Ni para o catalisador 15Ni5Nb/Al 40
- Figura 20** - Combinação linear dos espectros XANES na borda K do níquel para o catalisador 15Ni5Nb/Al reduzido a 750 °C. 41
- Figura 21** - Transformada de Fourier da função $\chi(k)$ multiplicado por k^3 na borda K do níquel referente ao catalisador (a) 15Ni5Nb/Al calcinado a 650 °C; (b) reduzido a 750 °C; (c) após a reação de reforma a vapor do ácido acético a 600 °C; (d) NiO e (e) Ni⁰. 42
- Figura 22** - (a) Combinação linear dos espectros XANES na borda K do níquel para o catalisador 15Ni5Nb/Al após a reação; (b) espectros XANES para o catalisador 15Ni5Nb/Al após a reação e para os respectivos compostos padrões..... 43
- Figura 23** - Módulo da transformada de Fourier para o sinal EXAFS na borda K do níquel para o catalisador 15Ni5Nb/Al (a) calcinado a 650 °C; (b) reduzido a 750 °C e (c) Ni⁰. 43
- Figura 24** - Espectros XANES na borda K do nióbio para o catalisador 15Ni5Nb/Al após a reação e calcinado..... 44
- Figura 25** - Redução à temperatura programada (a) 10Ni/Al; (b) 15Ni/Al e (c) 20Ni/Al. 45
- Figura 26** - Redução à temperatura programada dos catalisadores: (a) 15Ni/Al; (b) 15Ni1Mg/Al; (c) 15Ni2,5Mg/Al; (d) 15Ni5Mg/Al e (e) 15Ni10Mg/Al. 47
- Figura 27** - Redução à temperatura programada dos catalisadores: (a) 15Ni/Al; (b) 15Ni1Nb/Al (c) 15Ni2,5Nb/Al (d) 15Ni5Nb/Al e (e) 15Ni10NbMg/Al..... 48
- Figura 28** - Isotermas de adsorção de nitrogênio e distribuição de poros do suporte e dos catalisadores: (a) γ -Al₂O₃; (b) 10Ni/Al; (c) 15Ni/Al e (d) 20Ni/Al. 50
- Figura 29** - Isotermas de adsorção de nitrogênio e distribuição de poros dos catalisadores: (a) 15Ni1Mg/Al; (b) 15Ni2,5Mg/Al; (c) 15Ni5Mg/Al e (d) 15Ni10Mg/Al 52

Figura 30 - Isotermas de adsorção de nitrogênio e distribuição de poros dos catalisadores: (a) 15Ni1Nb/Al; (b) 15Ni2,5Nb/Al; (c) 15Ni5Nb/Al e (d) 15Ni10Nb/Al.....	53
Figura 31 - Micrografias representativas das partículas de Ni ⁰ : (a) 15Ni/Al (20 nm); (b) 15Ni/Al (200 nm); (d) 15Ni5Mg/Al (20 nm) e (e) 15Ni5Mg/Al (200 nm); histogramas de distribuição de tamanho das partículas de Ni ⁰ (c) 15Ni/Al e (f) 15Ni5Mg/Al	55
Figura 32 - (a) Geometria de sinterização proposta por German (1996); (b) micrografia obtida por MET do catalisador 15Ni/Al, mostrando o processo de sinterização	56
Figura 33 – Micrografia obtida por MET para o catalisador 15Ni2,5Nb/Al após a reação a 600 °C durante 6 horas.	57
Figura 34 – Micrografias dos catalisadores após a reação a 600 °C e respectivos difratogramas: (a) e (c) 15Ni/Al; (b) e (d) 15Ni5Mg/Al.	58
Figura 35 - Micrografias dos catalisadores após a reação a 600 °C (a) 15Ni/Al (200 nm); (b) 15Ni/Al (50 nm); (c) 15Ni5Mg/Al (500 nm) e (d) 15Ni5Mg/Al (50 nm).	59
Figura 36 - Mecanismo simplificado de crescimento de filamentos de carbono proposto por Backer (1988).	60
Figura 37 – Micrografias dos catalisadores calcinados a 650 °C: (a) 15Ni1Nb/Al; (b) 15Ni2,5Nb/Al; (c) 15Ni5Nb/Al; (d) 15Ni10Nb/Al e após a reação a 600 °C: (e) 15Ni1Nb/Al; (f) 15Ni2,5Nb/Al; (g) 15Ni5Nb/Al; (h) 15Ni10Nb/Al e os respectivos difratogramas de raios X.....	61
Figura 38 - Micrografias após a reação a 600 °C (a) 15Ni2,5Nb/Al (100 nm) ; (b) 15Ni2,5Nb/Al (20 nm); (c) 15Ni2,5Nb/Al (50 nm) e (d) espectroscopia por energia dispersiva de raios X da partícula de Ni ⁰	63
Figura 39 – Curvas de DTG para os materiais carbonáceos formados após a reação a 600 °C (a) catalisadores promovidos com Mg; (b) catalisadores promovidos com Nb. ...	65
Figura 40 – Cromatograma para o catalisador 15Ni10Nb/Al após 6 horas de reação a 600 °C.	67
Figura 41 - Seletividade para os produtos gasosos da reação para os catalisadores contendo somente níquel durante 6 horas de reação.....	69
Figura 42 - Seletividade para os produtos gasosos da reação para os catalisadores contendo níquel e promovidos com magnésio após 6 horas de reação.	71
Figura 43 - Seletividade para os produtos gasosos da reação para os catalisadores contendo níquel e promovidos com nióbia após 6 horas de reação.....	75
Figura 44 - Seletividade para os produtos gasosos da reação para o catalisador (a) 15Ni5Mg/Al e (b) 15Ni5Nb/Al a 600 °C após 24 horas de reação.	78

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Nomenclatura dos catalisadores promovidos com magnésio e sua composição nominal.....	20
Tabela 2 - Nomenclatura dos catalisadores promovidos com nióbia e sua composição nominal.....	20
Tabela 3 - Análise por fluorescência de raios X dos catalisadores.....	26
Tabela 4 - Tamanho médio de cristalito (d_{Ni}) e dispersão metálica (D_m) para os catalisadores contendo somente níquel.....	29
Tabela 5 - Tamanho médio de cristalito (d_{Ni}) e dispersão metálica (D_m) para os catalisadores promovidos com magnésio.....	32
Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito (d_{Ni}) e dispersão metálica (D_m) para os catalisadores promovidos com Nb.....	34
Tabela 7 - Parâmetros ajustados para os espectros a temperatura ambiente para o catalisador 15Ni/Al e para os catalisadores promovidos com Mg.....	38
Tabela 8 - Parâmetros estruturais refinados para o catalisador 15Ni5Nb/Al calcinado a 650 °C, reduzido a 750 °C e para o Ni^0	44
Tabela 9 - Espaçamento basal para o plano cristalográfico (002) do carbono (D_{002}).....	59
Tabela 10 - Valores de conversão do ácido acético em percentagem (%) a 500 e a 600 °C e as taxas de deposição de carbono para todos os catalisadores após 6 horas de reação	66

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Bio-óleo.....	6
3.2 Reforma a vapor do ácido acético como molécula modelo do bio-óleo.....	7
3.3 Catalisadores de níquel aplicados na reforma a vapor do ácido acético.....	10
3.4 Influência do suporte na reforma a vapor do ácido acético	11
3.5 Promotores catalíticos.....	13
3.5.1 Promotores catalíticos a base de magnésio.....	14
3.5.2 Promotores catalíticos a base de nióbia.....	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1 Preparação dos Catalisadores	19
4.2. Caracterização dos materiais	21
4.2.1 Fluorescência de raios X (XRF)	21
4.2.2 Difratomia de raios X (DRX).....	21
4.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	22
4.2.4 Redução à temperatura programada (RTP).....	22
4.2.5 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)	23
4.2.6 Microscopia eletrônica por transmissão de alta resolução (HRTEM).....	23
4.2.7 Fisissorção de nitrogênio	23
4.2.8 Análise termogravimétrica (TG)	24
4.3 Testes catalíticos	24
5 RESULTADOS e DISCUSSÃO	26
5.1 Fluorescência de raios X (FRX).....	26
5.2 Difratomia de raios X (DRX).....	27
5.3 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	35
5.4 Redução à temperatura programada (RTP).....	45
5.5 Fisissorção de nitrogênio	49
5.6 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	54
5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difratometria de raios X (DRX) dos materiais carbonáceos.....	57
5.8 Análises termogravimétricas	64

6 TESTES CATALÍTICOS.....	66
7 CONCLUSÃO	79
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação ambiental, o aumento no consumo de energia principalmente no setor de transporte, bem como a grande dependência do petróleo nos dias atuais tornam relevante o desenvolvimento e a adoção de novas tecnologias que agredam menos o meio ambiente (METZGER; EISSER, 2004; MUJEEBUA et al., 2009). Essa situação é agravada considerando que a combustão de derivados de petróleo, ou seja, a queima de combustíveis fósseis lança na atmosfera toneladas de gases nocivos à saúde e ao meio ambiente, comprometendo a qualidade do ar nas cidades. Além disso, os gases dióxido de carbono (CO_2), dióxido de enxofre (SO_2) e dióxido de nitrogênio (NO_2) proveniente desta queima, são os principais responsáveis pela chuva ácida e pelo efeito estufa, os quais causam graves problemas ambientais (JI-YONG et al., 2011). Outro fator preocupante é que o petróleo trata-se de um recurso limitado e com preços instáveis (ADAMSON, 2004; LI et al., 2012a).

Nesse contexto, a utilização da biomassa renovável como fonte de energia apresenta-se como uma alternativa interessante, uma vez que sua queima provoca menor impacto ambiental, principalmente no que se refere à redução das emissões de gases como o CO_2 , CO, SO_x e de hidrocarbonetos (JENG et al., 2012). Além disso, reduz a poluição, uma vez que é formada a partir de CO_2 e H_2O aproveitando a energia solar (FRANK, 2002). Outro fator importante a ser mencionado é a grande disponibilidade de matéria-prima existente, como o bagaço e a palha da cana de açúcar, resíduos florestais, pecuários e urbanos, tornando assim o processo menos oneroso (ABBASSI; ABBASSI, 2010; RAJ; INIYAN; GOIC, 2011).

A geração de energia a partir da pirólise ou da gaseificação da biomassa é um processo econômico e tecnologicamente viável nos dias atuais (VAGIA; LEMONIDOU, 2007). A pirólise consiste na degradação térmica incompleta dos materiais carbonáceos sólidos na ausência total ou parcial de agentes oxidantes. Existem dois tipos de processos de pirólise, o convencional denominado de pirólise lenta, no qual o objetivo é maximizar a produção de carvão vegetal em detrimento dos produtos líquidos e gasosos, e a pirólise rápida também conhecida como *flash* ou ultra, que é direcionada a obtenção de gases e líquidos (DERMIBAS, 2002). Os processos de pirólise se diferenciam pelas seguintes variáveis: velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de residência das fases sólidas e gasosas. A pirólise lenta apresenta um tempo de residência do sólido entre 5 a 30 minutos em temperatura de no máximo 600 °C, enquanto que a pirólise rápida é caracterizada por um tempo de residência entre 1 a 5 segundos com temperatura variando de 600 °C a 1200 °C (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). A pirólise rápida para produção de bio-óleo é

uma rota bastante atraente, uma vez que este produto pode ser utilizado como uma alternativa à gasolina e ao diesel, além de ser transportado, manuseado e estocado com maior facilidade e menor custo que a biomassa sólida (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). O bio-óleo produzido através desse processo consiste em uma mistura complexa de diversos compostos orgânicos oxigenados, tais como: aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, carboidratos, alcoóis, entre outros (BIMBELA et al., 2007).

Entretanto, o bio-óleo apresenta algumas características indesejáveis tais como, teores de oxigênio e água elevados (15-30%), acidez, instabilidade química, alta viscosidade e menor poder calorífico (14-18 MJ kg⁻¹) comparado ao óleo combustível convencional (41-43 MJ kg⁻¹), havendo a necessidade de ser melhorado para sua posterior utilização como possível substituto do diesel ou da gasolina (QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009). Os processos de “upgrading” (melhoramento) conhecidos são a hidrodesoxigenação, o craqueamento com zeólitas, a mistura com o diesel e a reforma a vapor para produção de hidrogênio ou gás de síntese (MORTENSEN et al., 2011; SU-PING, 2003).

A reforma a vapor para produção de hidrogênio a partir do bio-óleo vem ganhando atenção nos últimos anos, pois trata-se de uma fonte de combustível limpa e que pode utilizar como matéria-prima para sua produção recursos renováveis (BALAT; KIRTAY, 2010). Entretanto, esse processo apresenta algumas limitações, como a formação de elevados teores de coque na superfície dos catalisadores utilizados no processo podendo levar a desativação dos mesmos (AL-FATISH et al., 2009). Além disso, devido à complexidade do bio-óleo utilizam-se alguns compostos oxigenados como moléculas modelo (HU; LU, 2009; MARQUEVICH et al., 1999), e entre esses encontra-se o ácido acético que constitui em torno de 12-15% do bio-óleo e vem sendo utilizado em muitos estudos de reforma a vapor (ARISTIDES; XENOPHON, 2008; MOHANTY et al., 2012; WANG; MONTANÉ; CHORNET, 1996).

Diversos catalisadores têm sido utilizados para a reforma a vapor de hidrocarbonetos, alcoóis e ácidos carboxílicos, e entre eles destacam-se os materiais a base de níquel (Ni) (BUFFONI et al., 2009; RIOCHE et al., 2005), devido principalmente a sua viabilidade econômica comparado com os metais nobres, bem como sua comprovada eficiência catalítica em processos de reforma (SEHESTED, 2006). Entretanto, um dos maiores desafios na utilização desses materiais está relacionado a sua rápida desativação, resultante da deposição de resíduos carbonáceos em sua superfície e a sinterização da fase ativa, a qual pode levar a aglomeração das partículas de Ni afetando de maneira significativa a atividade catalítica (MALUF et al., 2003). É importante ressaltar que os principais fatores que levam a deposição

de coque são a estrutura superficial e a acidez dos catalisadores (HU; RUCKENSTEIN, 2002).

Segundo Rostrup-Nielsen et al. (2002), quanto maior o tamanho médio das partículas de Ni^0 presentes na superfície do material mais favorável é a deposição de carbono. Além disso, tem sido relatado em diversos estudos, uma elevada influência do suporte tanto na atividade catalítica, quanto na deposição de carbono em muitas reações de reforma (KONG et al., 2011; LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2005). Os óxidos como sílica, alumina e céria são os suportes catalíticos mais empregados no processo de reforma (CHEN et al., 2012; MIZUNO et al., 2003). Dentre estes, pode-se destacar as aluminas de transição (γ , η , e χ) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que são largamente utilizadas como suporte na indústria química e petroquímica devido as suas propriedades químicas e físicas, como alta resistência mecânica, térmica e hidrotérmica, além da possibilidade do controle de suas propriedades texturais. No entanto, a natureza ácida das aluminas influencia diretamente a deposição de carbono em sua superfície (DAS et al., 2007; HU; LU, 2010; RODRIGUES; ZACHARIAS, 1992).

Nesse contexto, a utilização de promotores em catalisadores de Ni suportados em alumina visando a redução da formação de depósitos carbonáceos, bem como uma melhora na seletividade e na atividade catalítica torna-se fundamental. Estudos recentes mostram que a adição de magnésio (Mg) em pequenas quantidades prolonga o tempo de vida dos catalisadores, uma vez que o óxido de magnésio (MgO) apresenta uma elevada basicidade devido a presença de íons O_2^- na superfície, favorecendo a reação entre o vapor d'água e o coque (ARAMEDIA et al, 2007; TRIMM, 1997). A basicidade do MgO, aliada a alta área superficial das aluminas e a boa estabilidade térmica, fornece uma combinação promissora para o desenvolvimento de catalisadores para a reforma a vapor do ácido acético.

Os compostos de nióbio (Nb) também apresentam interessantes propriedades a serem estudadas como promotores catalíticos, tais como boa estabilidade térmica e forte interação metal suporte (SMSI), que os compostos vizinhos na tabela periódica não possuem (V, Zr e Mo) (TANABE, 2003). Além disso, esses compostos exibem diferentes propriedades estruturais em função da temperatura e dos métodos de síntese empregados (PAULIS et al., 1999). Segundo Tanabe e Okazaki (1995), a adição de pequenas quantidades de Nb em óxidos metálicos de transição, tais como $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ melhoram a seletividade e a atividade catalítica em diferentes tipos de reações.

Diversos estudos mostram que a reforma a vapor do ácido acético além formar H_2 e CO_2 também produz metano (CH_4) através das reações de decomposição e metanação. Este composto é indesejável, uma vez que para cada mol de CH_4 produzido são consumidos dois

mols de H_2 . Assim, a adição de Nb pode favorecer a decomposição catalítica do CH_4 (DCM) formado levando a um aumento na produção de H_2 no leito catalítico (LI et al., 2004), além de formar em condições especiais, nanotubos (NTC) ou nanofibras de carbono (NFC), os quais podem ser utilizados em diversas aplicações industriais (AVDEEVA et al., 2002; GUEVARA et al., 2010). Sendo assim, a formação destas estruturas evita a etapa de regeneração do catalisador uma vez que estes materiais carbonáceos, diferentemente do coque, podem ser reaproveitados. Na Figura 1 está representado um esquema simplificado deste processo.

Figura 1 - Esquema simplificado da reforma a vapor do ácido acético e simultânea decomposição catalítica do metano proveniente do ácido acético para produção de nanoestruturas de carbono e hidrogênio.

Fonte: Autoria própria.

Outro fator importante a ser destacado é que o Brasil é líder das reservas mundiais de nióbio (98 %), seguido pelo Canadá (1,5 %) e Austrália (0,5 %), sendo também o maior produtor mundial da substância, representando 96,6 % do total mundial. A maior oferta encontra-se no Estado de Minas Gerais (90 %), seguido pelo Estado de Goiás (10%) (PEREIRA, 2010; SILVA et al., 2012). As comprovadas propriedades catalíticas da nióbia como promotor e sua disponibilidade justificam o grande interesse no estudo do comportamento desse material no processo de reforma a vapor.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver catalisadores a base de Ni suportados em γ -Al₂O₃ promovidos com Mg e Nb, para a obtenção de H₂ a partir do ácido acético, utilizado como molécula modelo do bio-óleo. Pretende-se também, avaliar a modificação estrutural e superficial dos catalisadores pela adição de diferentes teores de Mg e Nb visando a redução e/ou a modificação das estruturas dos depósitos de carbono formados durante a reação de reforma a vapor, bem como um aumento na seletividade e na atividade dos catalisadores para produção de H₂ em diferentes condições operacionais.

2.2 Objetivos específicos:

- (i) Determinar a melhor carga de Ni⁰ utilizado como fase ativa, suportado em γ -Al₂O₃ para reforma a vapor do ácido acético;
- (ii) Avaliar o efeito da adição de diferentes percentuais dos promotores catalíticos a base de Mg e Nb, visando a redução e/ou a modificação das estruturas dos depósitos de carbono formados na superfície dos mesmos, bem como um aumento na seletividade e na atividade para o H₂;
- (iii) Realizar a caracterização físico-química e textural dos catalisadores;
- (iv) Avaliar o efeito da temperatura de reação no desempenho dos catalisadores na reforma a vapor do ácido acético;
- (v) Realizar a quantificação e a caracterização morfológica das espécies de carbono formadas, após a reação de reforma a vapor do ácido acético.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Bio-óleo

A produção de energia através da biomassa pode se dar por processos bioquímicos (fermentação e digestão anaeróbica) ou termoquímicos. Os processos termoquímicos classificam-se em gaseificação, combustão e pirólise de acordo com a quantidade de oxigênio utilizada (KANG et al., 2011; PARK et al., 2008). Entre esses processos, destaca-se a pirólise, pois emite baixa quantidade de poluentes no ar, além de ser um dos métodos mais eficazes para a densificação da biomassa, viabilizando assim o transporte para biorrefinarias distantes (SIMS et al., 2008). No processo de pirólise a biomassa é aquecida na ausência total ou parcial de agentes oxidantes. Este processo recebe diferentes denominações de acordo com os procedimentos operacionais empregados, tais como: (I) taxa de aquecimento, (II) temperatura e (III) tempo de residência da fase sólida e gasosa, no qual pode ser dividido em três grupos principais: pirólise lenta, rápida e *flash*. A pirólise lenta tem como objetivo a produção de materiais sólidos, enquanto a pirólise rápida e *flash* visam a obtenção de produtos líquidos denominados de bio-óleo ou óleo de pirólise (CHOI; CHOI; PARK, 2012; YANG; WU; WU, 2014).

O bio-óleo é considerado uma fonte promissora de energia e de produtos para a indústria química fina por se tratar de uma substância com mais de 100 compostos oxigenados, tais como: ácidos carboxílicos, alcoóis, compostos fenólicos e açúcares (CANTRELL et al., 2007; CHIARAMONTI et al., 2007; MOHAN et al., 2006). Outro fator importante a ser mencionado é que o bio-óleo pode ser produzido a partir de resíduos agrícolas como o bagaço da cana de açúcar, casca de arroz, palha de milho, esterco entre outros, tornando assim o processo menos oneroso e ambientalmente correto.

Diversos trabalhos apresentados na literatura mostram que a composição química do bio-óleo pode variar significativamente com o tipo de biomassa a ser utilizada (BOATENG et al., 2006; DERMIBAS, 2007). Ainda de acordo com HUBER et al. (2006), fatores como taxa de aquecimento, tempo e temperatura dos vapores na reação, conteúdo da mistura (sujeira e umidade) e o tamanho das partículas, podem afetar o rendimento e a composição do bio-óleo. Estudos mostram que a composição química pode variar entre 70-80% de compostos orgânicos e 20-30% de água dependendo da matéria-prima e das condições de pirólise. Os compostos orgânicos incluem os ácidos carboxílicos (ácido fórmico, ácido acético e ácido propanóico), aldeídos (acetaldeído e hidroxiacetaldeído), cetonas (propanona e

hidroxiacetona), açúcares (glicose, xilose e frutose), alcoóis, ésteres, furanos e guaiacol (BRIDGWATER et al., 1999; LU et al., 2009). Esses compostos são originados inicialmente de reações de despolimerização e fragmentação dos três principais constituintes da biomassa lignocelulósica, tais como celulose, hemicelulose e lignina. Os fenóis e o guaiacol são formados a partir da lignina, enquanto a mistura de compostos oxigenados e açúcares são oriundos da celulose e da hemicelulose. Os ésteres, alcoóis, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos são formados provavelmente da decomposição dos compostos oxigenados e açúcares (HUBER et al., 2006).

Apesar do grande potencial do bio-óleo, a sua utilização diretamente como combustível apresenta sérias limitações devido a fatores como baixo pH (2~3), alto teor de compostos oxigenados (~ 60 em massa), elevado teor de água e baixa estabilidade térmica. Lu et al. (2008) demonstraram que a pirólise rápida da casca de arroz produz uma significativa quantidade de bio-óleo, porém, termicamente instável acarretando assim um aumento na viscosidade e no teor de água. Ji-Lu (2007) mostrou que o bio-óleo sem nenhum tratamento prévio leva a corrosão de reatores de aço e cobre, devido ao seu baixo pH. Além disso, a sua queima direta em motores a diesel apresenta sérias limitações como difícil ignição e alta formação de coque. Nesse contexto, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que viabilizem o seu uso como combustível.

Diversos processos têm sido empregados visando a obtenção de um bio-óleo com características desejáveis. Entre estes, destaca-se a hidroxidesoxigenação (BUI et al., 2009; ECHEANDIA et al., 2014), o craqueamento com zeólitas (GONG et al., 2011), a mistura com diesel (MICHIO; MARIA, 2003) e a reforma a vapor para produção de H₂ ou gás de síntese (MOHANTY et al., 2012). Neste trabalho um enfoque será dado na reforma a vapor do ácido acético para produção de H₂ utilizado como molécula modelo do bio-óleo.

3.2 Reforma a vapor do ácido acético como molécula modelo do bio-óleo

A reforma a vapor para produção de H₂ a partir do bio-óleo vem ganhando atenção nos últimos anos, pois trata-se de uma fonte de combustível limpa em que se pode utilizar como matéria-prima recursos renováveis como a biomassa (BALAT; KIRTAY, 2010). No entanto, devido à complexidade química do bio-óleo, utilizam-se compostos oxigenados como moléculas modelo (HU; LU, 2009; MARQUEVICH et al., 1999). Entre estes, destaca-se o ácido acético, que constitui em torno de 12-15% do bio-óleo e vem sendo utilizado em muitos estudos de reforma a vapor (ARISTIDES; XENOPHON, 2008; MOHANTY et al., 2012;

WANG et al., 1996). De acordo com Li et al. (2012), a otimização dos parâmetros reacionais e o desenvolvimento de catalisadores ativos na reforma a vapor do ácido acético fornecem informações importantes a serem empregadas na reforma a vapor do bio-óleo.

A reforma a vapor do ácido acético (Equação 1) ocorre em paralelo com diversas reações, como a de deslocamento gás-água (*water gas shift reaction*) (Equação 2), decomposição térmica (Equação 3a, 3b e 3c), reação de cetonização (Equação 4), reações de metanação (Equação 5a e 5b) e a reação de Boudouard (Equação 6) (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2006). Além disso, este processo é totalmente viável do ponto de vista termodinâmico sendo favorecido a altas temperaturas.

Reforma a vapor do ácido acético

Deslocamento gás-água

Decomposição térmica

Reação de cetonização

Reações de metanação

Reação de Boudouard

Estudos teóricos termodinâmicos de Vagia e Lemonidou (2007) mostraram que a mistura formada no equilíbrio a partir da reforma a vapor do ácido acético consiste de $\text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{CO}_{(\text{g})}$, $\text{CH}_{4(\text{g})}$ e coque. Ainda de acordo com os autores em temperaturas menores que

127 °C há o predomínio de uma mistura equimolar de CH₄ e CO₂. No entanto, em temperaturas superiores o H₂ aparece como principal produto, atingindo um máximo de rendimento em 627 °C. A partir dessa temperatura os autores observaram um declínio na produção de H₂, seguido de um aumento na produção de CO devido a reação inversa de deslocamento gás-água ser predominante (Equação 2).

Wang et al. (2013) através de cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT) demonstraram que a rota catalítica para a reforma a vapor do ácido acético, envolve inicialmente a decomposição dos reagentes e a subsequente reforma a vapor dos produtos carbônicos pela interação com os intermediários O* e OH* formados a partir da decomposição da H₂O. Diversos estudos mostram que espécies do tipo acetato (Equação 7) e acilo (Equação 8) são formadas na superfície dos metais de transição na decomposição do ácido acético (ALCALÁ et al., 2005; GURSAHANI et al., 2001).

Ainda de acordo com Wang et al. (2013), os cálculos de DFT mostraram que a barreira de energia para a formação do acetato (0,47 eV) é menor do que para espécie acilo (1,06 eV). Segundo os autores, a desidrogenação do ácido acético para a formação do acetato em catalisadores de Ni inicia-se no plano cristalográfico do Ni (111). A Figura 2 mostra as possíveis rotas de degradação do ácido acético de acordo com as barreiras de energia.

Figura 2 - Decomposição do ácido acético de acordo com as barreiras de energia no plano cristalográfico do Ni (111).

Fonte: Adaptado de WANG et al., 2013, p. 16038.

Baseado nas barreiras de energia das reações foi proposto o seguinte mecanismo para a decomposição do ácido acético na superfície do Ni (111) (Equação 9):

É importante ressaltar que os átomos de oxigênio formados na decomposição do ácido acético podem oxidar parcialmente o Ni^0 para o NiO prejudicando a atividade catalítica.

3.3 Catalisadores de níquel aplicados na reforma a vapor do ácido acético

Os catalisadores a base de Ni são amplamente utilizados nos processos de reforma a vapor devido principalmente a sua viabilidade econômica quando comparados com os metais nobres (Ru, Rh, Ir, Pd e Pt), bem como sua comprovada eficiência catalítica (SEHESTED, 2006). Nos processos de reforma o Ni^0 atua principalmente na clivagem das ligações C-C para a formação de CH_4 , CO, CO_2 e H_2 . Além disso, o Ni^0 é ativo para a hidrogenação, favorecendo a combinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do catalisador para formar o hidrogênio molecular (NI; LEUNG; LEUNG, 2007).

Entretanto, um dos maiores desafios na utilização desse elemento está relacionado a sua rápida desativação, resultante da deposição de resíduos carbonáceos (coque) em sua superfície e a sinterização da fase ativa, a qual leva a aglomeração das partículas de Ni afetando de maneira significativa a atividade catalítica (MALUF et al., 2003).

Diversos trabalhos na literatura têm investigado a variação do teor de Ni (~ 5 a 30%) na reforma a vapor do ácido acético (BASAGIANNIS et al., 2006; BIMBELA et al., 2007). Zhikun et al. (2012) estudaram a reforma a vapor do ácido acético sobre catalisadores de Ni suportados em óxido de lantânio ($\text{Ni/La}_2\text{O}_3$) contendo diferentes teores de Ni em diversas condições operacionais. Os autores verificaram que o catalisador contendo 20% em massa de Ni foi o que apresentou melhor desempenho catalítico com uma seletividade de aproximadamente 98% para o H_2 e baixa seletividade para o CO (0,3%). Além disso, estudos mostram que a conversão de produtos oxigenados como o ácido acético aumenta com o teor da carga metálica de Ni. (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; LIGURAS et al., 2003). No entanto, são utilizadas na reforma a vapor cargas entre 10 e 15% de Ni, pois teores superiores a estes levam a sinterização da fase ativa e a desativação do catalisador (ALBERTON et al., 2007; SEHESTED et al., 2006).

3.4 Influência do suporte na reforma a vapor do ácido acético

A escolha do suporte catalítico é uma etapa importante para o desenvolvimento de catalisadores eficientes. São materiais que sustentam a fase ativa, com alta área superficial e elevada resistência mecânica e térmica, podendo ser ativo ou inativo do ponto de vista catalítico. Além disso, o suporte pode afetar significativamente a seletividade e a deposição de coque, além de contribuir na redução do processo de sinterização em elevadas temperaturas. É importante destacar ainda que este material pode interagir com a fase ativa formando compostos superficiais ou complexos que podem resultar em efeitos catalíticos mais eficientes que a própria fase ativa (SNEL, 1987; WANG et al., 2013).

Diversos estudos mostram elevada influência do suporte tanto na atividade catalítica, quanto na deposição de carbono em muitas reações de reforma a vapor (KONG et al., 2011; LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2005). Takanabe et al. (2006) avaliaram a utilização de catalisadores de platina suportados em zircônia (Pt/ZrO₂) na reforma a vapor do ácido acético e mostraram que o ZrO₂ sem a adição de Pt converteu aproximadamente 90% do ácido acético a 600 °C. No entanto, observou-se como principais produtos o CO₂ e a acetona. Ainda de acordo com os autores, a presença de acetona no efluente gasoso pode levar a rápida desativação do catalisador, devido à formação de coque através de reações de oligomerização. Na Figura 3 está representado um esquema simplificado da sequência de reações do ácido acético sobre a ZrO₂ levando a reações de oligomerização.

Figura 3 - Diagrama das possíveis reações do ácido acético (acetona) sobre o ZrO₂.

Fonte: Adaptado de TAKANABE et al., p. 133, 2006.

Estudos de Hu et al. (2013) utilizando céria-zircônia ($\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$) como suporte para catalisadores de Ni demonstraram que mesmo em temperaturas elevadas ($800\text{ }^\circ\text{C}$) o suporte $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ não foi capaz de converter totalmente o ácido acético. No entanto, observaram-se pequenas quantidades de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 em toda faixa de temperatura analisada (550 a $800\text{ }^\circ\text{C}$). Além disso, a adição de CeO_2 inibiu significativamente a reação de desproporcionamento do CO e aumentou a estabilidade do catalisador. Este comportamento foi atribuído a alta capacidade de estocagem de oxigênio do CeO_2 . Porém, não foi possível evitar a desativação do catalisador devido à formação de depósitos carbonáceos proveniente das reações de oligomerização da acetona presente no efluente gasoso. Hu et al. (2012) investigaram o comportamento catalítico das diferentes espécies de Ni suportadas em alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) para a reforma a vapor do ácido acético. A redutibilidade do NiO foi afetada significativamente pela sua interação com o suporte. Desta forma foi possível definir e distinguir as diferentes espécies de Ni através da análise de redução à temperatura programada (H_2 - RTP), cujo resultado é apresentado na

Figura 4. Observam-se três picos de redução, o primeiro em $400\text{ }^\circ\text{C}$ está relacionado com espécies em fraca interação com o suporte (W_{Ni}), e os picos em aproximadamente 600 e $850\text{ }^\circ\text{C}$ são referentes as espécies em média (M_{Ni}) e forte (S_{Ni}) interação com o suporte, respectivamente.

Figura 4 - Perfil do RPT- H_2 para o catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: Adaptado de HU, ZHANG e LU, p. 49, 2012.

As diferentes espécies de Ni presentes apresentaram atividades distintas para a ativação do ácido acético, gaseificação do coque e reações secundárias como metanação, reação de deslocamento gás-água (*water gas shift reaction*), desproporcionamento do CO e decomposição do CH_4 . De acordo com os autores, espécies de Ni em fraca interação com o

suporte apresentaram baixa atividade catalítica devido à sinterização do Ni^0 na superfície. Por outro lado, espécies de Ni^0 em média interação com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram elevada atividade catalítica. Atribui-se a esta melhora ao aumento no número de sítios ativos necessários para a reação. Ainda segundo, Hu et al. (2012) as espécies de Ni^0 em forte interação com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram baixa dispersão metálica e um aumento significativo no tamanho médio de cristalito afetando a atividade catalítica.

Vagia, Angeliki e Lemonindou (2008) utilizaram catalisadores de Ni, ródio (Rh) e irídio (Ir) suportados em aluminato de cálcio ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$) para a reforma a vapor do ácido acético. Os autores observaram que após 3 horas de reação a $750\text{ }^\circ\text{C}$ o suporte apresentou uma conversão em torno de 45% para o ácido acético com formação de eteno, CH_4 e CO_2 no leito catalítico. No entanto, a atividade catalítica do suporte diminuiu significativamente durante as três primeiras horas de operação, provavelmente devido a formação de coque. Segundo os autores, o aluminato de cálcio favorece a reação de desidrogenação do eteno levando a formação de produtos insaturados e coque.

Wang et al. (2014) utilizaram resíduos de cinzas de carvão como suporte para catalisadores de Ni^0 aplicados na reforma a vapor do ácido acético. A cinza é uma mistura complexa constituída de diversos óxidos, sendo que os principais são os SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_3O_4 , além de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos. Os testes catalíticos mostraram que a cinza sem a adição de Ni^0 mostrou-se ativa na reforma a vapor do ácido acético, apresentando uma conversão de 54% com um rendimento de H_2 em torno de 50,2%. A este comportamento atribuiu-se à presença de Fe_2O_3 , (9,9% em massa de Fe_2O_3) indicando que o Fe também apresenta atividade catalítica na reforma a vapor do ácido acético.

3.5 Promotores catalíticos

Segundo Ciola (1981, p. 19), promotor ou ativador é uma substância que possui baixa ou nenhuma atividade, mas quando adicionada em pequenas proporções ao catalisador na sua preparação ou no sistema catalítico, acarreta em uma melhor atividade, estabilidade ou seletividade para a reação desejada comparada àquela na ausência do mesmo. De acordo com o autor, a concentração da massa ativa do promotor deve ser menor que 10%.

3.5.1 Promotores catalíticos a base de magnésio

O Mg tem sido utilizado como promotor em catalisadores de Ni e alumina (Ni-Al) em diversos processos catalíticos como a reforma seca do CH_4 (Djaidja et al., 2006), decomposição catalítica do CH_4 (Monzon et al., 2006), reforma a vapor do etanol (Lisboa et al., 2005), gáseificação da biomassa (GARCIA et al., 2002) e reforma a vapor do bio-óleo (Basagiannis; Verykios, 2007; Garcia et al., 2000).

O óxido de magnésio (MgO) é uma espécie estável e pode ser obtido pela decomposição térmica de nitratos, sulfatos e carbonatos. Em termos estruturais, o MgO apresenta estrutura de sal-gema (*rock salt*) com geometria cúbica de face centrada (cfc) e grupo espacial do tipo $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, com a superfície relativa ao plano cristalino (100) sendo a mais estável (Figura 5) (AL-ABADLEH; GRASSIAN, 2003).

Figura 5 - (a) Representação da célula unitária; (b) Estrutura (100) do MgO . A cor branca representa a primeira camada de átomos de oxigênio; o cinza representa a camada subjacente de oxigênio e as esferas pretas os átomos de magnésio.

Fonte: AL-ABADLEH; GRASSIAN, p. 63, 2003.

Estudos recentes mostram que a adição de MgO em pequenas quantidades prolonga o tempo de vida dos catalisadores, uma vez que este composto apresenta elevada basicidade devido à presença de íons O_2^- na superfície, o que favorece a reação entre o vapor d'água e o coque (ARAMEDIA et al, 2007; TRIMM, 1997), além de combinar facilmente com o óxido de níquel (NiO) para formar soluções sólidas. As modificações estruturais causadas pela diluição deste óxido na rede do NiO , resultam em uma melhora na estabilidade do catalisador, evitando assim a sinterização das partículas de Ni^0 (GARCÍA et al., 2000). Além disso, a adição deste composto resulta na neutralização dos sítios ácidos do suporte, restringindo as reações de polimerização responsáveis pela formação de coque (HE et al., 2009). Por outro lado, alguns autores afirmam que a adição de MgO favorece a formação de coque facilmente oxidável com elevado teor de hidrogênio (LISBOA et al., 2005).

De acordo com Aupetre et al. (2005), a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode acomodar e estabilizar espécies iônicas de metais formando estruturas do tipo espinélio. Portanto, a adição de MgO como promotor na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para formação do espinélio MgAl_2O_4 pode evitar que em altas temperaturas cátions como Ni^{2+} migrem para a estrutura da alumina formando o espinélio NiAl_2O_4 . Nesta forma (NiAl_2O_4), o catalisador é dificilmente reduzido e pode perder sua atividade, principalmente nos processos de reforma a vapor. Segundo Murphy et al. (2009) na célula unitária do espinélio MgAl_2O_4 dos 32 sítios octaédricos presentes, 16 são ocupados por Al^{3+} (cátion trivalente) e dos 64 interstícios tetraédricos, 8 são ocupados por Mg^{2+} (cátion bivalente). A Figura 6 representa um esquema simplificado da estrutura do espinélio MgAl_2O_4 . Observam-se íons Mg^{2+} tetraedricamente coordenados (amarelo) e íons Al^{3+} octaedricamente coordenados (verde).

Figura 6 - Representação esquemática da célula unitária do espinélio.

Fonte: MURPHY et al., p. 1, 2009.

Sánchez-Sánchez, Navarro e Fierro (2007) mostraram que a presença de MgO diminui a superfície ácida da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além disso, reduz o grau de interação do Ni com a alumina devido a intercalação do promotor (Mg) na sua estrutura, melhorando a dispersão do Ni^0 .

É importante ressaltar que a adição de MgO em determinados suportes influencia diretamente na quantidade e na morfologia do coque (BARTHOLOMEW; BUTT, 1991). Análises de temperatura programada de oxidação (TPO) realizada por Guo, Lou e Zheng (2007) mostraram que em catalisadores de Ni promovidos com MgO ($\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_3$) há a formação de três diferentes espécies de materiais carbonáceos denominados de C_α , C_β e C_γ , com predomínio da espécie C_α . No entanto, em materiais contendo somente Ni há o predomínio das espécies C_β e C_γ , como observado na Figura 7. Segundo Zhang e Verykios (1994) a espécie do tipo C_α é a mais reativa e a responsável pela formação de gás de síntese,

enquanto a espécie do tipo C_γ é a menos reativa e a responsável pela formação de depósitos carbonáceos na superfície do catalisador.

Figura 7 - Perfil de TPO: (a) Ni/ γ -Al₂O₃ e (b) Ni/ γ -MgAl₂O₃ após a reação a 750 °C com 20% CH₄/Ar.

Fonte: Guo, Lou e Zheng, p. 1314, 2007.

3.5.2 Promotores catalíticos a base de nióbia

Vários estudos mostram que os compostos a base de Nb apresentam interessantes propriedades a serem estudadas como promotores catalíticos, tais como boa estabilidade, forte interação metal-suporte (SMSI), que os compostos vizinhos na tabela periódica não possuem (V, Zr e Mo) (TANABE, 2003). Segundo Tanabe e Okazaki (1995), a adição de pequenas quantidades de Nb em óxidos metálicos de transição como Nb₂O₅/Al₂O₃, Nb₂O₅/SiO₂ e Nb₂O₅/TiO₂ melhoram a seletividade e a atividade catalítica em reações de oxidação seletiva, desidrogenação de alcanos, desidratação, hidrogenação, entre outras.

Além disso, a interação do Nb₂O₅ com superfícies ácidas resulta na formação de grupos NbO₆, NbO₇ e NbO₈ com baixa distorção, enquanto a interação do Nb₂O₅ com superfícies básicas resulta em estruturas altamente distorcidas (JEHNG; WACHS, 1990). É importante ressaltar que o octaedro NbO₆ possui ligações do tipo Nb=O associados aos sítios de Lewis, enquanto os sítios de Brønsted estão associados aos grupos NbO₇ e NbO₈ apresentando ligações do tipo Nb-O (MAUERER; KO, 1992). As diferentes espécies estruturais do Nb proporcionam novas propriedades ao catalisador, podendo levar a uma maior eficiência na atividade, seletividade e estabilidade em diferentes reações (PAULIS et al., 1999).

Uma das vantagens da adição de Nb como promotor catalítico está relacionada a capacidade que estes compostos possuem de interagir com o suporte (interação metal-suporte) ou com a fase ativa (metal-óxido). Essas interações são importantes na catálise heterogênea (FU et al., 2005; SOLYMOSI, 1967), em particular a forte interação metal-suporte (SMSI) descrita pela primeira vez por Tauster et al. (1978) para explicar a supressão da quimissorção de CO e H₂ em metais suportados em TiO₂ reduzidos a altas temperaturas. O efeito SMSI é atribuído a efeitos eletrônicos e geométricos entre o suporte e o metal. O efeito eletrônico descreve a interação SMSI pela transferência de elétrons dos óxidos reduzidos para o metal, alterando a energia de adsorção das moléculas. No entanto, o efeito geométrico explica este fenômeno do ponto de vista do recobrimento das espécies metálicas por uma fina camada de suporte óxido, parcialmente reduzido, bloqueando os sítios metálicos ativos na superfície (FU; WAGNER, 2007).

Estudos de Nowak e Ziolek (1995) mostraram que a superfície do Nb₂O₅ apresenta-se estável mesmo após a calcinação a altas temperaturas. A este fenômeno os autores atribuíram à forte interação entre a superfície do Nb₂O₅ e o suporte (*surface oxide-support interaction*, SOSI). Além da forte interação metal-suporte (SMSI) estes compostos também apresentam interações do tipo metal-promotor (SMPI), que foi observada para o Nb₂O₅ em diferentes catalisadores, tais como Rh/SiO₂ (HU et al., 1988), Pt/Al₂O₃ (HOFFER; DOBOS; GUZCI, 1993) e Ni/SiO₂ (KUNIMORI et al., 1993). Essas possíveis interações podem inibir reações indesejáveis e suprimir a deposição sucessiva de carbono na superfície do catalisador, aumentando o tempo de vida do mesmo (CARVALHO et al., 2009).

Ito e Tomishige (2010) mostraram que a adição de Nb em catalisadores de platina suportados em sílica (Nb-Pt/SiO₂) melhora significativamente a atividade catalítica em reações de reforma a vapor do etanol quando comparado ao catalisador não promovido (Pt/SiO₂). A este efeito os autores atribuíram à forte interação metal-óxido (SMOI) presentes entre a platina e as espécies de Nb (Pt-NbO_x). Na Figura 8 observa-se um esquema ilustrativo da interação entre a platina e o Nb.

Figura 8 - Esquema ilustrativo da interação entre a platina e o óxido de nióbio (Pt-NbO_x).

Fonte: Adaptado de ITO; TOMISHIGE, p. 157, 2010.

Estudos realizados por Li et al. (2004) verificaram que a adição de Nb em catalisadores de níquel e cobre (Ni-Cu) aumenta o rendimento na produção de H₂ através da decomposição catalítica do CH₄ em elevadas temperaturas, além de prolongar o tempo de vida do catalisador. Os autores atribuíram este efeito a uma mudança nos planos cristalográficos do Ni na presença de Nb. Além disso, observou-se a formação de nanoestruturas de carbono na superfície. Este fenômeno pode ser interessante na reforma a vapor do ácido acético, uma vez que elevadas quantidades de CH₄ são produzidas no leito catalítico durante a sua reforma.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos Catalisadores

4.1.2 Síntese dos catalisadores com diferentes teores de níquel

Para a síntese dos catalisadores utilizou-se a γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar) com 200 m² g⁻¹ de área superficial específica como suporte. Primeiramente, a γ -Al₂O₃ foi triturada e peneirada (80 mesh) e em seguida o material foi calcinado a 500 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, por 3 horas, para remoção de possíveis contaminantes e estabilização térmica. A adição do Ni ao suporte (γ -Al₂O₃) foi realizada através do método de impregnação por via úmida, utilizando nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O; Aldrich). A quantidade do sal de Ni foi adicionada ao suporte de modo a se obter concentrações mássicas de 10%Ni⁰/ γ -Al₂O₃, 15%Ni⁰/ γ -Al₂O₃ e 20%Ni⁰/ γ -Al₂O₃. A impregnação dos catalisadores foi feita através da adição do suporte e da solução contendo sal de Ni em um balão no evaporador rotativo, com banho a 70 °C e vácuo durante 3 horas. Em seguida, o material foi seco em estufa por um período de 24 horas, a 90 °C. Os catalisadores foram calcinados em mufla sob fluxo de ar sintético, a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 650 °C, permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Os catalisadores preparados por este método foram identificados como 10Ni/Al, 15Ni/Al e 20Ni/Al, onde o número 10, 15 e 20 refere-se a percentagem em massa de Ni em γ -Al₂O₃.

4.1.3 Síntese dos catalisadores promovidos com magnésio

Como precursor do promotor de Mg utilizou-se uma solução aquosa de nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂.6H₂O; Aldrich). O nitrato de magnésio foi impregnado por via úmida ao suporte (γ -Al₂O₃) em um balão no evaporador rotativo com banho a 70 °C e vácuo durante 3 horas, de forma a se obter um teor de 1; 2,5; 5 e 10% em massa de Mg. Em seguida, as amostras foram secas em estufa por 90 °C, durante 24 horas, e calcinadas sob fluxo de ar, a 650 °C durante 3 horas. Após as etapas de secagem e calcinação, uma solução contendo nitrato de níquel foi preparada e impregnada sobre uma determinada quantidade de material, de modo a se obter uma concentração mássica nominal de 15% de Ni⁰. Por fim, os catalisadores contendo Ni e Mg foram secos e calcinados novamente nas mesmas condições descritas acima. A carga de 15% de Ni⁰ foi escolhida em função dos testes catalíticos

realizados previamente com os catalisadores contendo somente níquel terem apresentado os melhores resultados para a reforma a vapor do ácido acético. Na Tabela 1 é apresentada a composição nominal dos catalisadores, suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 1 - Nomenclatura dos catalisadores promovidos com magnésio e sua composição nominal

Promotor	Catalisadores (Nomenclatura)	Composição Nominal Fração Mássica (%)
Magnésio	15Ni1Mg/Al	15%Ni1%Mg/ γ -Al ₂ O ₃
	15Ni2,5Mg/Al	15%Ni2,5%Mg/ γ -Al ₂ O ₃
	15Ni5Mg/Al	15%Ni5%Mg/ γ -Al ₂ O ₃
	15Ni10Mg/Al	15%Ni10%Mg/ γ -Al ₂ O ₃

4.1.4 Síntese dos catalisadores promovidos com nióbia

Como precursor do promotor Nb foi utilizado uma solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n) cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). O procedimento de síntese do material foi o mesmo adotado para a adição do Mg como promotor. Na Tabela 2 é apresentada a composição nominal dos catalisadores, bem como suas nomenclaturas.

Tabela 2 - Nomenclatura dos catalisadores promovidos com nióbia e sua composição nominal

Promotor	Catalisadores (Nomenclatura)	Composição Nominal Fração Mássica (%)
Nióbia	15Ni1Nb/Al	15%Ni1%Nb/ γ -Al ₂ O ₃
	15Ni2,5Nb/Al	15%Ni2,5%Nb/ γ -Al ₂ O ₃
	15Ni5Nb/Al	15%Ni5%Nb/ γ -Al ₂ O ₃
	15Ni10Nb/Al	15%Ni10%Nb/ γ -Al ₂ O ₃

4.2. Caracterização dos materiais

4.2.1 Fluorescência de raios X (XRF)

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X consiste na exposição do material a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o elemento presente no material. A XRF foi utilizada para a determinação da composição dos principais elementos químicos presentes nas amostras. O equipamento utilizado para esta análise foi um espectrômetro de fluorescência de raios X Shimadzu, modelo XRF 1800, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. A fonte da radiação de raios X foi um alvo de Rh, operando em vácuo com uma tensão no tubo de 50 keV e área circular de análise de 10 mm de diâmetro.

4.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X da Rigaku multiflex com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ e varredura 2° min^{-1} , instalado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Para a determinação do tamanho dos cristalitos foi utilizada a equação de Scherrer (KLUNG; ALEXANDER, 1962) (Equação 10) e utilizou-se a largura do pico à meia altura relativa ao plano cristalográfico (200) do Ni^0 , corrigido pelo alargamento instrumental obtido a partir de uma amostra de silício policristalino (utilizado como padrão). A descrição da técnica e sua utilização podem ser encontrada em livro texto específico (CULLITY; STOCK, 1956).

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (10)$$

θ = ângulo de Bragg

K = constante de proporcionalidade, assumida como sendo esférica (0,90)

λ = comprimento de onda da radiação ($\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$)

β = Largura do pico à meia altura (FWHM)

4.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda (XANES) e espectroscopia de estrutura fina de raios X (EXAFS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas - SP. As medidas na borda K do Ni (8333 eV) foram feitas na linha D04B-XAFS1, dotada de monocromador de silício (220). Os espectros foram calibrados com uma folha de Ni metálico. Para as análises dos dados de XAS utilizou-se o pacote de softwares Athena e Artemis IFEFFIT (RAVEL; NEWVILLE, 2005). As amplitudes de retroespalhamento teóricas e as fases foram calculadas por FEFF8. Os dados teóricos foram ajustados aos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados. Esse procedimento permitiu a determinação do número de coordenação (N), distância interatômica (R_j) e o desvio médio quadrático das distâncias interatômicas (σ^2). O fator de redução de amplitude foi obtido pelo refinamento da amostra de referência NiO e o valor encontrado foi aplicado para as outras amostras. A discordância entre os dados experimentais e teóricos foi expressa por ρ (Equação 11):

$$\rho = 100 \times \sum_{i=1}^{N_{pts}} \frac{[Im(\chi_{experimental}(R_j) - \chi_{teórico}(R_j))]^2 + [Re(\chi_{experimental}(R_j) - \chi_{teórico}(R_j))]^2}{[Im(\chi_{experimental}(R_j))]^2 + [Re(\chi_{experimental}(R_j))]^2} \quad (11)$$

4.2.4 Redução à temperatura programada (RTP)

As análises de RTP foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo ChemiSorb 2750, localizado no laboratório de catálise heterogênea e reatores do Instituto de Química de São Carlos – IQSC-USP. Antes de cada análise, 100 mg das amostras foram colocadas em um reator de quartzo e submetidas a um pré-tratamento com argônio a 150 °C por 30 minutos para remoção da umidade presente no catalisador. Os ensaios de RTP foram realizados com fluxo de 5% H₂/Ar, a uma taxa de 25 mL min⁻¹, sendo utilizado um detector de condutividade térmica (TCD) para monitorar o consumo de H₂. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹.

4.2.5 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

Nos materiais catalíticos, além da composição química e da estrutura cristalina, os aspectos morfológicos (tamanho, forma e distribuição do tamanho das partículas) são fatores que podem influenciar o comportamento físico-químico do mesmo. Sendo assim, as análises destes parâmetros tornam-se fundamental.

A caracterização dos materiais quanto a morfologia antes e após os testes catalíticos foi estudada utilizando um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 15 kV localizado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP).

O preparo dos materiais consistiu em diluir 3 mg da amostra em 5 mL de isopropanol. Em seguida, com uma micropipeta, as amostras foram gotejadas em um porta-amostra de alumínio (*sttub*). Após a evaporação do solvente, a amostra foi recoberta com uma camada fina de ouro para o contato elétrico em um metalizador Coating System BAL-TEC MED (BAL-TEC, Liechtenstein).

4.2.6 Microscopia eletrônica por transmissão de alta resolução (HRTEM)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para caracterizar a morfologia dos materiais, com o objetivo de avaliar a dispersão metálica do Ni, bem como o tamanho das partículas presente nos catalisadores. Para isso, utilizou-se um equipamento FEI modelo Tecnai G2 F20, localizado no laboratório de caracterização estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos.

As amostras foram dispersas em acetona e submetidas a ultra-som para auxiliar a dispersão das partículas no solvente. Em seguida foram depositadas sobre um filme ultrafino de carbono amorfo sustentando em tela de cobre de 400 mesh.

4.2.7 Fisissorção de nitrogênio

As análises de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas no equipamento **NOVA 1000e** *Quantachrome Instruments*®, localizado no laboratório de catálise heterogênea e reatores do Instituto de Química de São Carlos – IQSC-USP. As amostras foram previamente tratadas a 120 °C, durante 5 horas, sob vácuo antes de cada medida, para eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. A área específica foi determinada através do método de

Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER, et al., 1938) a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ no intervalo de pressão parcial de $0,05 < p/p_0 < 0,28$. A partir desta técnica determinou-se também o raio médio e o volume total de poros.

4.2.8 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas para determinação do coque foram realizadas em triplicata utilizando um equipamento Mettler Toledo (TG/DSC1) Star System, na faixa de temperatura de 25 até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético, utilizando um porta amostra de alumínio com 10 mg de amostra.

Para a quantificação dos resíduos carbonáceos a partir dos dados de TG calculou-se a taxa média de formação de carbono (R_c), que é a relação entre a perda de massa (devido à presença de carbono) com a massa do catalisador utilizada e o tempo de reação, de acordo com a Equação 12. A perda de massa relativa ao carbono foi calculada a partir da área do pico da primeira derivada de cada termograma na faixa de temperatura de 310° a $610\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$R_c = \frac{mC}{M_{cat} \times t} \quad 12$$

onde, mC é a massa de carbono obtida através do cálculo da área da curva de DTG, M_{cat} é a massa de catalisador utilizada na reforma a vapor do ácido acético e t é o tempo de reação.

4.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em duplicata em um reator tubular de quartzo contendo 100 mg de catalisador, com razão molar água/ácido acético de 2:1 com fluxo total de $2,5\text{ mL h}^{-1}$. As misturas reacionais foram vaporizadas a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes de serem alimentadas em um reator em fluxo descendente. Antes da reação, os materiais foram reduzidos *in situ* com H_2 (30 mL min^{-1}) a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 1 hora, e taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para ativação dos mesmos. A reação foi conduzida a pressão atmosférica, nas temperaturas de 500° e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 6 horas. Os produtos gasosos de reação (hidrogênio, monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono e eteno) foram analisados em linha, utilizando um cromatógrafo a gás Varian, modelo CG-3800 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e duas colunas, uma Porapak-N (destinada à separação do dióxido de carbono e eteno), e outra

peneira molecular 13X (destinada à separação do nitrogênio, monóxido de carbono, hidrogênio e metano). Os reagentes não convertidos e os produtos de reação condensáveis foram coletados, na saída do reator em um recipiente de aço inoxidável em banho de gelo. As análises dos produtos líquidos foram realizadas em um cromatógrafo a gás (CGAR) empregando-se uma coluna HP-FFAP (Polyethylene Glycol - TPA modified). Na quantificação das substâncias líquidas foram construídas curvas analíticas com padrões de ácido acético, principal produto condensável. A linha de reação utilizada para os teste catalíticos é apresentada na Figura 9. A conversão percentual do ácido acético foi calculada a partir da Equação 13.

$$X_{\text{ácido acético}}(\%) = \frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \times 100 \quad (13)$$

$X_{\text{ácido acético}}(\%)$ = conversão percentual do ácido acético

n_{total} = quantidade em mols de ácido acético alimentado

n_{residual} = quantidade em mols de ácido acético não reagido

A seletividade para os produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre mols dos produtos formados pelos mols de ácido acético convertido de acordo com a Equação 14, em que i representa os principais produtos formados como H_2 , CO_2 , CO e CH_4 .

$$S_i = \frac{\text{mol}_i \text{ produzidos}}{\text{mol}_{\text{ácido acético}} \text{ convertido}} \quad (14)$$

Figura 9 - Esquema simplificado da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores foi determinada por FRX, a qual permitiu identificar os principais elementos metálicos (Ni, Mg e Nb) que compõem as amostras como apresentado na Tabela 3. Verifica-se que todos os catalisadores apresentaram teores de Ni, Mg e Nb próximos aos teores nominais.

Tabela 3 - Análise por fluorescência de raios X dos catalisadores.

Catalisadores	Composição Nominal (%)			Composição Real (%)		
	Ni	Mg	Nb	Ni	Mg	Nb
Catalisadores contendo somente Ni						
10Ni/Al	10	---	---	9,4	---	---
15Ni/Al	15	---	---	16,1	---	---
20Ni/Al	20	---	---	22,2	---	---
Catalisadores contendo Ni e promovidos com Mg						
15Ni1Mg/Al	15	1	---	15,6	1,1	---
15Ni2,5Mg/Al	15	2,5	---	15,6	2,4	---
15Ni5Mg/Al	15	5	---	15,5	4,3	---
15Ni10Mg/Al	15	10	---	15,4	8,9	---
Catalisadores contendo Ni e promovidos com Nb						
15Ni1Nb/Al	15	---	1	16,2	---	0,8
15Ni2,5Nb/Al	15	-----	2,5	16,1	---	2,3
15Ni5Nb/Al	15	---	5	16,3	---	4,2
15Ni10Nb/Al	15	---	10	16,3	---	9,2

5.2 Difractometria de raios X (DRX)

5.2.1 Catalisadores contendo somente níquel

A estrutura cristalina dos catalisadores contendo somente Ni, bem como tamanho médio dos cristalitos e a dispersão metálica dos materiais foram analisados por difração de raios X. Os difratogramas dos catalisadores estão apresentados nas Figuras 10A e 10B. Na Figura 10A observa-se que todos os catalisadores apresentaram picos referentes à γ - Al_2O_3 em $2\theta = 37,3^\circ$, $45,8^\circ$ e $66,3^\circ$ (JCPDS 86-1410). Além disso, com o aumento do teor de Ni nos catalisadores há um aumento na intensidade do pico em $2\theta = 37,3^\circ$ (Figura 10A(c) e 10A(d)), possivelmente pela formação de outras fases como NiO e NiAl_2O_4 , o que foi acompanhado pelo crescimento do tamanho do cristalito de níquel (LIU et al., 2002). Essas fases são de difícil identificação por DRX devido à sobreposição das linhas de difração da γ - Al_2O_3 com as do NiO e NiAl_2O_4 (ZHANG et al., 2009). Entretanto, nota-se que com a adição de níquel ao suporte os picos principais da γ - Al_2O_3 ($2\theta = 45,6^\circ$ e $66,4^\circ$) deslocam-se para menores ângulos de Bragg (Figura 10A(c) e 10A(d)), devido a difusão do NiO na estrutura da alumina para a formação do NiAl_2O_4 (KIM et al., 2004). No difratograma do catalisador 10Ni/Al (Figura 10A(b)) não foi detectado linhas de difração referentes ao NiO, devido ao baixo teor de Ni presente no catalisador e/ou à disseminação dos átomos de níquel na matriz γ - Al_2O_3 como uma fase amorfa. Resultados semelhantes foram descritos por Xu et al. (2012), os quais verificaram que os catalisadores contendo 10% em massa de Ni suportados em γ - Al_2O_3 não apresentavam linhas de difração características do NiO. A este fenômeno os autores atribuíram à alta dispersão do níquel na matriz da alumina. Em contrapartida, os catalisadores 15Ni/Al e 20Ni/Al (Figura 10A(c) e 10A(d)) apresentaram picos característicos da fase cúbica de corpo centrado do NiO em $2\theta = 37,3^\circ$, $43,6^\circ$; 63° e $75,5^\circ$ (JCPDS 47-1049).

Figura 10 - A) Difratogramas dos catalisadores calcinados a 650 °C e do suporte: (a) γ -Al₂O₃; (b) 10Ni/Al; (c) 15Ni/Al e (d) 20Ni/Al; B) Difratogramas dos catalisadores reduzidos a 750 °C: (a) 10Ni/Al; (b) 15Ni/Al e (c) 20Ni/Al.

Os padrões de difração para os catalisadores reduzidos a 750 °C são mostrados na Figura 10B. A partir das análises dos difratogramas verificou-se que todos os materiais apresentaram picos de difração em $2\theta = 44,4^\circ$; $51,7^\circ$ e $76,3^\circ$ referentes ao níquel metálico (Ni^0) (JCPDS 04-0850). Além disso, não foram observados picos de difração característicos do NiO, o que pode-se inferir que grande parte foi reduzido a níquel metálico. É importante ressaltar também, uma significativa diminuição na intensidade dos picos em $2\theta = 37,3^\circ$, $45,8^\circ$ e $66,3^\circ$, levando a concluir que parte do NiAl_2O_4 presente também foi reduzido. Vale destacar ainda que, após o tratamento térmico a 750 °C não foram observadas reflexões referentes às aluminas de transição nos catalisadores, indicando que a temperatura utilizada no processo de redução não promove a transição de fase da γ -Al₂O₃.

O tamanho médio de cristalito do Ni^0 (d_{Ni}) para o plano cristalográfico (200), calculado utilizando a equação de Scherrer (Equação 9), foi de 8,9 nm, 11,2 nm e 14,8 nm para os catalisadores 10Ni/Al, 15Ni/Al e 20Ni/Al, respectivamente. Observa-se um aumento significativo no tamanho médio de cristalito com o aumento do teor Ni, devido a sinterização do níquel metálico, o que pode levar a uma aglomeração das partículas na superfície durante o processo de redução. Comportamento semelhante foi observado por Nager et al. (2011).

A dispersão metálica nos catalisadores reduzidos foi estimada utilizando a técnica de difratometria de raios X de acordo com a seguinte equação: $D_m = 101/(d_{\text{Ni}})$, onde D_m é a

dispersão metálica, d_{Ni} é o tamanho médio de cristalito expresso em nm, e a constante 101 é calculada partindo do pressuposto que as partículas de Ni^0 possuem geometria esférica e que sua densidade em uma superfície policristalina é de $1,54 \times 10^{19}$ átomos $Ni\ m^{-2}$ (BARTHOLOMEW; PANNELL, 1980; ZHANG et al., 2008). Diversos estudos têm demonstrado que os valores para a dispersão metálica obtida por quimissorção se aproximam satisfatoriamente das estimativas obtidas por DRX (ASENCIOS et al., 2013; BONIVARDI; BALTANÁS, 1992; FAGHERAZZI, et al, 1995; XU, et al., 2005). Observa-se na Tabela 4 que com o aumento do teor de Ni^0 nos catalisadores há uma diminuição significativa na dispersão metálica. Segundo Meijers et al. (1991), o aumento do tamanho médio de cristalito nos catalisadores ocasiona uma redução na dispersão metálica. Além disso, estudos realizados por Freniet al. (2000) mostraram que com o acréscimo do teor de Ni^0 nos catalisadores há um aumento na tendência de ocorrer o processo sinterização, afetando significativamente a dispersão metálica.

Tabela 4 - Tamanho médio de cristalito (d_{Ni}) e dispersão metálica (D_m) para os catalisadores contendo somente níquel.

	10Ni/Al	15Ni/Al	20Ni/Al
d_{Ni} (nm)	9	11	15
D_m (%)	11	9	7

5.2.2 Catalisadores contendo níquel e promovidos com magnésio

Na Figura 11 são apresentados os difratogramas dos catalisadores contendo Ni e promovidos com Mg, calcinados a 650 °C. Todos os difratogramas apresentaram reflexões em $2\theta = 37,3^\circ$ $45,8^\circ$ e $66,3^\circ$, referentes a fase cristalina da $\gamma-Al_2O_3$ (JCPDS 86-1410). É importante ressaltar, que os picos do $NiAl_2O_4$ e do $MgAl_2O_4$ de estrutura espinélica coincidem com os picos de difração da $\gamma-Al_2O_3$, dificultando assim a sua identificação por DRX (GUO et al., 2004; WALDNER et al., 1996). No entanto, observou-se que para o catalisador 15Ni/Al (Figura 10A(c)) houve um pequeno deslocamento dos picos principais da $\gamma-Al_2O_3$ para menores ângulos (Figura 10A(a)), provavelmente pela formação do aluminato de níquel. Além disso, com o aumento no teor de Mg, as posições relativas aos picos (440) e (400) dos catalisadores 15Ni5Mg/Al e 15Ni10Mg/Al (Figura 11d e 11e) deslocam-se para menores ângulos de Bragg quando comparado com o catalisador não promovido 15Ni/Al (Figura 11a). Esse fato indica que a adição de Mg modifica a estrutura da alumina levando à

formação do MgAl_2O_4 (DEROUANE et al., 1993). De acordo com Kurihara e Suib (1993), o raio iônico do magnésio é maior que o do alumínio, de modo que a incorporação de Mg^{2+} leva a uma expansão da rede cristalina resultando em um deslocamento para menores ângulos dos principais picos de difração da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Segundo Murphy et al., (2009), na célula unitária do espinélio MgAl_2O_4 , dos 32 sítios octaédricos presentes, 16 são ocupados por Al^{3+} (cátion trivalente), e dos 64 interstícios tetraédricos 8 são ocupados por Mg^{2+} (cátion bivalente). Observou-se também em todos os catalisadores promovidos com Mg quatro reflexões características do NiO em $2\theta = 37,1^\circ$, $43,3^\circ$, 63° e $75,3^\circ$ (JCPDS 47-1049). No entanto, o pico em $2\theta = 37,1^\circ$ se sobrepõe com os picos característicos do MgAl_2O_4 , NiAl_2O_4 e da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dificultando assim a sua identificação (Figura 11).

Figura 11 - Difrátogramas dos catalisadores calcinados a 650°C : (a) 15Ni/Al; (b) 15Ni1Mg/Al; (c) 15Ni2,5Mg/Al; (d) 15Ni5Mg/Al e (e) 15Ni10Mg/Al.

Os difratogramas dos catalisadores reduzidos a 750°C são mostrados na Figura 12. Nota-se em todos os catalisadores a presença de reflexões características do Ni^0 em $2\theta = 44,4^\circ$, $51,7^\circ$ e $76,3^\circ$ (JCPDS 04-0850). É importante destacar que para o catalisador 15Ni/Al (Figura 12a) a intensidade do pico localizado em $2\theta = 37,3^\circ$ diminui significativamente, ficando assim evidente que a temperatura empregada no processo de ativação reduz grande

parte do NiAl_2O_4 . Entretanto, com o aumento do teor de Mg nos catalisadores reduzidos (Figuras 12b, 12c, 12d e 12e) há um pequeno aumento na intensidade referente aos picos localizados em $2\theta = 37,3^\circ$, $44,7^\circ$ e $65,9^\circ$, provavelmente pela formação de MgAl_2O_4 , o qual apresenta elevada estabilidade térmica (GUO et al., 2004). Observa-se também para o catalisador 15Ni10Mg/Al halos de difração em $2\theta = 31,3^\circ$ e $59,8^\circ$ referentes ao MgAl_2O_4 (HADIAN et al., 2012).

Figura 12 - Difratomogramas dos catalisadores reduzidos a 750°C : (a) 15Ni/Al; (b) 15Ni1Mg/Al; (c) 15Ni2,5Mg/Al; (d) 15Ni5Mg/Al e (e) 15Ni10Mg/Al.

O tamanho médio do cristalito de Ni^0 para o plano cristalográfico (200) dos catalisadores reduzidos (Figura 12) foi calculado por DRX utilizando-se a largura a meia altura do pico (FWHM) dos difratogramas dos catalisadores promovidos com Mg, empregando a equação de Scherrer (Equação 10). O tamanho médio de cristalito (d_{Ni}) e a dispersão metálica (D_m) em cada amostra estão apresentados na Tabela 5. Os catalisadores promovidos com Mg e reduzidos a 750°C , por 1 hora, apresentaram tamanho médio de cristalito de Ni^0 próximos a 8 nm. É importante ressaltar que, com a adição de magnésio há uma redução significativa no tamanho médio de cristalito em relação ao catalisador 15Ni/Al (11 nm) (Tabela 4). Isto sugere que a presença de Mg nos catalisadores previne o processo de

sinterização, mesmo após o processo de ativação a altas temperaturas (CHENG et al., 1996; GUO et al., 2004). Além disso, verificou-se um aumento na dispersão metálica com adição de Mg em relação aos catalisadores não promovidos (Tabela 4 e Tabela 5). Resultados semelhantes foram obtidos por Carvalho et al. (2009), os quais verificaram que a adição de Mg como promotor diminuiu significativamente a acidez do suporte, além de aumentar a dispersão metálica. Segundo Zhang et al. (2011), a adição de óxidos básicos como MgO, evita a aglomeração de partículas metálicas de níquel suportados em alumina, aumentando assim a sua dispersão.

Tabela 5 - Tamanho médio de cristalito (d_{Ni}) e dispersão metálica (D_m) para os catalisadores promovidos com magnésio.

	15Ni1Mg/Al	15Ni2,5Mg/Al	15Ni5Mg/Al	15Ni10Mg/Al
d_{Ni} (nm)	7,7	7,8	8,2	7,8
D_m (%)	13,1	12,9	12,4	12,9

5.2.3 Catalisadores contendo níquel e promovidos com nióbia

Visando estudar as possíveis modificações estruturais induzidas pela adição de nióbio como promotor, análises por difração de raios X foram realizadas nos materiais calcinados a 650 °C e nos materiais reduzidos a 750 °C (Figura 13 e 14).

Na Figura 13 estão apresentados os difratogramas de raios X do suporte (γ -Al₂O₃) e dos catalisadores promovidos com Nb. Observa-se no difratograma obtido para o suporte picos de difração em $2\theta = 37,3^\circ$, $45,8^\circ$ e $66,3^\circ$ (JCPDS 86-1410) referentes a γ -Al₂O₃ (Figura 13a), os quais também foram observados nos catalisadores promovidos com Nb. Além disso, nota-se em todos os materiais picos referentes ao NiO em $2\theta = 37,3^\circ$, $43,6^\circ$, 63° , $75,5^\circ$ e $79,4^\circ$ característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) do óxido de níquel (JCPDS 47-1049). A adição de Nb nos materiais calcinados não levou à formação de novas fases. No entanto, observou-se claramente uma diminuição da largura a meia altura das raia de difração dos ângulos referentes ao NiO com o aumento no teor de Nb, quando comparado com o catalisador não promovido 15Ni/Al, evidenciando assim, um aumento no grau de cristalinidade do NiO. Este efeito torna-se mais evidente para o catalisador contendo 10% de Nb (Figura 13f). Resultados semelhantes foram obtidos por Heracleous et al. (2005). Os autores observaram que a introdução de Nb como promotor em catalisadores de Ni suportado em γ -Al₂O₃ leva à aglomeração das partículas de NiO₂ aumentando o tamanho médio de cristalito. Além disso, não foram observados nos difratogramas de raios X das amostras

calcinadas a 650 °C picos de difração referentes a cristalização de Nb₂O₅. Isso pode ser devido à disseminação dos átomos de Nb na matriz γ -Al₂O₃, como uma fase amorfa ou como cristalitos pequenos, inibindo a transformação de fase do substrato, como proposto na literatura (RUCKENSTEIN; PULVERMACHER, 1973). Resultados semelhantes foram obtidos por Mendes et al. (2003), que sintetizaram catalisadores com diferentes teores de Nb suportado em alumina a partir do oxalato amoniacal de nióbio. Os autores verificaram que o aparecimento de linhas de difração referentes ao Nb₂O₅ surge somente quando adiciona-se 30% em massa de Nb, atribuindo este comportamento a alta dispersão do Nb₂O₅ na matriz da alumina.

Figura 13 - DRX dos catalisadores calcinados a 650 °C: (a) γ -Al₂O₃; (b) 15Ni/Al; (c) 15Ni1Nb/Al; (d) 15Ni2,5Nb/Al; (e) 15Ni5Nb/Al e (f) 15Ni10Nb/Al.

Na Figura 14 estão apresentados os difratogramas para os catalisadores promovidos com Nb após o processo de redução a 750 °C. As linhas de difração em $2\theta = 44,5^\circ$, $51,8^\circ$ e $76,4^\circ$ evidenciaram a formação de Ni⁰ em todos os catalisadores (JCPDS 04-0850). O

tamanho médio de cristalito do Ni^0 foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Equação 10), referente ao plano cristalográfico do Ni^0 em (200). Observa-se na Tabela 6 que a adição de Nb como promotor proporciona um comportamento estrutural completamente diferente do Mg como discutido no item 5.2.3, em que o aumento do teor de Nb nos materiais acarreta em um aumento no tamanho médio de cristalito do Ni^0 . Além disso, nota-se uma redução na dispersão do Ni^0 com o acréscimo de Nb. A este comportamento pode-se inferir que a adição de Nb reduz a interação entre o Ni e o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ facilitando a aglomeração das partículas de Ni^0 na superfície do suporte, corroborando assim os dados de RTP apresentados no item 5.4.3.

Figura 14 - Difratogramas dos catalisadores reduzidos a 750 °C: (a) 15Ni/Al; (b) 15Ni1Nb/Al; (c) 15Ni2,5Nb/Al; (d) 15Ni5Nb/Al e (e) 15Ni10Nb/Al.

Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito (d_{Ni}) e dispersão metálica (D_m) para os catalisadores promovidos com Nb.

	15Ni1Nb/Al	15Ni2,5Nb/Al	15Ni5Nb/Al	15Ni10Nb/Al
d_{Ni} (nm)	12	25	24	24
D_m (%)	8,4	4,2	4,1	4,2

5.3 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

➤ Ambiente químico do níquel

A espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda (XANES) é uma ferramenta poderosa para extrair informações relacionadas à estrutura eletrônica ao estado de oxidação e à organização local de vários materiais. Além disso, os espectros XANES podem ser utilizados na quantificação das espécies em uma mistura a partir da combinação linear dos espectros dos compostos padrões (BUNKER, 2010).

Os espectros próximos a borda K-Ni (Figura 15a e 15b) mostraram que os catalisadores promovidos com Mg e Nb apresentam as mesmas características do catalisador não promovido 15Ni/Al, o que leva a concluir que o ambiente químico local do Ni nos catalisadores calcinados deve ser semelhante, independente da composição do catalisador. As características espectrais mostradas assemelham-se ao padrão NiAl_2O_4 como observado na Figura 15c. Uma abordagem quantitativa utilizando o método de combinação linear (LC) mostrou que o catalisador 15Ni/Al pode ser descrito como uma mistura contendo 67% de NiAl_2O_4 e 33% de NiO, utilizados como padrões de referência (Figura 15d). Isto não significa necessariamente que o catalisador 15Ni/Al é uma mistura física destas duas fases de referência, mas que a ordem local do Ni no catalisador é composta por essas fases.

Figura 15 - Espectros próximos a borda K do Ni para os catalisadores calcinados: (a) espectros do catalisador 15Ni/Al e dos catalisadores promovidos com Mg; (b) espectros para o catalisador 15Ni/Al e dos catalisadores promovidos com Nb; (c) espectros para as espécies de referências NiO, NiAl_2O_4 e para o catalisador 15Ni/Al; (d) combinação linear do espectro para o catalisador 15Ni/Al

Visando um maior entendimento da estrutura local do Ni nos catalisadores promovidos com Mg realizou-se o refinamento dos dados de estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS), baseados em dois modelos:

- i) O Ni em um ambiente químico similar ao NiO, ou seja coordenado por 6 átomos de oxigênio na primeira camada e 12 átomos de oxigênio na segunda camada (CAIRNS; OTT, 1933);
- ii) O Ni em uma ordem local similar ao NiAl₂O₄, neste caso os átomos de níquel estão distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos, uma vez que o aluminato de níquel apresenta forma espinélica do tipo AB₂O₄ (ROELOFSEN et al., 1992).

Na Figura 16 estão apresentados os espectros experimental e refinado para o catalisador 15Ni/Al. Na Figura 17 estão os módulos da transformada de Fourier para o sinal EXAFS na borda K do Ni para os catalisadores promovidos com Mg e a Tabela 7 mostra os parâmetros estruturais como o número de coordenação (N), distância média de ligação (R_j) e fator de Debye-Waller (σ^2) para todos os catalisadores promovidos com Mg e para o padrão NiO. Os dados refinados para o catalisador 15Ni/Al mostraram que a primeira camada de coordenação do Ni é composta por 6 átomos de oxigênio. Porém, a distância da ligação Ni-O para o catalisador é de $2,04 \pm 0,01$ Å, distância está menor que a encontrada para NiO e maior que a distância cristalográfica encontrada para os sítios octaédricos do NiAl₂O₄ (1,94 Å). A este comportamento atribui-se ao efeito de múltiplo-espalhamento que ocorre próximo a borda de absorção. O segundo pico no espectro da transformada de Fourier (Figura 16a) não pode ser ajustado, considerando um único caminho de retroespalhamento para o Ni, como foi feito para o NiO (Figura 16c). No entanto, o refinamento mostrou que o segundo pico

corresponde a 6 átomos de Ni com distância interatômica de $2,95 \pm 0,01$ Å e 6 átomos de Al com distância de $3,32 \pm 0,06$ Å. Estes números de coordenação são os mesmos encontrados em torno dos sítios octaédricos do espinélio NiAl_2O_4 . Os parâmetros estruturais refinados permitiram identificar a estrutura local dos átomos de Ni no catalisador como um híbrido de NiO e NiAl_2O_4 , corroborando os dados de combinação linear (LC) onde o ambiente local químico do catalisador pode ser descrito como um mistura de NiO e NiAl_2O_4 .

É importante ressaltar que a adição de Mg não alterou o ambiente químico local do Ni nos catalisadores calcinados, visto que, somente pequenas diferenças na ordem local foram observadas.

Figura 16 - (a) Módulo da transformada de Fourier do sinal EXAFS na borda K do Ni para o catalisador 15Ni/Al; (b) módulo da transformada de Fourier do catalisador 15Ni/Al e respectivos caminhos de retroespalhamento utilizados no refinamento; (c) Módulo da transformada de Fourier do sinal EXAFS na borda K do Ni para o NiO.

Tabela 7 - Parâmetros ajustados para os espectros a temperatura ambiente para o catalisador 15Ni/Al e para os catalisadores promovidos com Mg.

Catalisadores	Átomos	N	$R_i(\text{\AA})$	$\sigma^2(\times 10^{-3} \text{\AA}^2)$	$\Delta E_0(\text{eV})$	$\rho(\%)$
15Ni/Al	O	6 ^f	2,04±0,01 ^a	5,7±1,3 ^a	-4,7±1,6 ^a	1,2
	Ni	6 ^f	2,95±0,01 ^a	7,0±1,0 ^a		
	Al	6 ^f	3,32±0,06 ^a	12,6±5,5 ^a		
15Ni1Mg/Al	O	6 ^f	2,03±0,01 ^a	5,4±1,1 ^a	-3,8±1,6 ^a	0,9
	Ni	6 ^f	2,95±0,01 ^a	6,9±1,1 ^a		
	Al	6 ^f	3,29±0,06 ^a	12,7±5,1 ^a		
15Ni2,5Mg/Al	O	6 ^f	2,03±0,02 ^a	5,4±1,5 ^a	-3,8±1,7 ^a	1,2
	Ni	6 ^f	2,95±0,01 ^a	7,4±1,2 ^a		
	Al	6 ^f	3,32±0,05 ^a	10,9±4,6 ^a		
15Ni5Mg/Al	O	6 ^f	2,04±0,01 ^a	5,4±1,3 ^a	-4,0±1,5 ^a	1,2
	Ni	6 ^f	2,95±0,01 ^a	7,5±1,2 ^a		
	Al	6 ^f	3,32±0,5 ^a	11,7±4,7 ^a		
15Ni10Mg/Al	O	6 ^f	2,03±0,01 ^a	5,8±0,6 ^a	-4,7±1,7 ^a	1,3
	Ni	6 ^f	2,94±0,01 ^a	7,0±1,0 ^a		
	Al	6 ^f	3,32±0,06 ^a	12,6±5,6 ^a		
NiO	O	6 ^f	2,08±0,01 ^a	4,2±1,9 ^a	-2,81±1,2 ^a	0,16
	Ni	12 ^f	2,95±0,01 ^a	6,5 ^{a*}		
	O	8 ^f	3,49±0,06 ^a	10,4±5,2 ^a		
	Ni	6 ^f	4,26±0,03 ^a	6,7±3,80 ^a		

Fator de redução de amplitude: 0,829. f=parâmetro fixado, a= parâmetro refinado.

*incerteza associada menor que 10%

Figura 17 - (a) Módulo da transformada de Fourier para o sinal EXAFS na borda K do níquel para os catalisadores promovidos com magnésio.

Figura 18 - Módulo da transformada de Fourier do sinal EXAFS na borda K do níquel para catalisadores promovidos com magnésio e os respectivos caminhos de retroespalhamento utilizados no refinamento.

Visando um maior entendimento dos catalisadores promovidos com Nb, análises de absorção de raios X na borda K do Ni e do Nb foram realizadas no catalisador 15Ni5Nb/Al,

calcinado a 650 °C, reduzido com H₂ a 750 °C e após a reação de reforma a vapor do ácido acético a 600 °C.

O espectro de absorção de raios X próximo a borda (XANES) é altamente dependente das características estruturais do material, tais como estado de oxidação, simetria e distâncias de ligação. A Figura 19a apresenta o espectro de XANES na borda K-Ni para o catalisador 15Ni5Nb/Al e para os compostos de referência NiO e NiAl₂O₄. Observou-se que a estrutura do catalisador calcinado não pode ser atribuída somente ao NiO. No entanto, através da análise de combinação linear dos espectros mostrada na Figura 19b, observa-se que a estrutura local do catalisador pode ser descrita como uma mistura de 77% de NiAl₂O₄ e 23% NiO. Resultado similar foi observado para o catalisador 15Ni/Al (Figura 15d).

Figura 19 - (a) Espectros XANES para o catalisador 15Ni5Nb/Al, NiO e NiAl₂O₄; (b) combinação linear próximo a borda K de absorção do Ni para o catalisador 15Ni5Nb/Al.

A combinação linear do espectro de XANES para o catalisador 15Ni5Nb/Al reduzido a 750 °C foi ajustado utilizando Ni⁰ e NiAl₂O₄ como padrões de referência (Figura 20). Observou-se que mesmo após o processo de redução a 750 °C parte do NiO não foi reduzido a Ni⁰ devido à sua incorporação na estrutura da γ -Al₂O₃ formando o NiAl₂O₄ (25%). É importante ressaltar que os dados de XANES corroboram com as informações obtidas por RTP para o catalisador 15Ni5NbAl (Figura 25b), pois um pico de redução a 796 °C atribuído ao NiAl₂O₄ foi observado, mostrando que a temperatura empregada não foi suficiente para reduzir todo o NiAl₂O₄ a Ni⁰.

Figura 20 - Combinação linear dos espectros XANES na borda K do níquel para o catalisador 15Ni5Nb/Al reduzido a 750 °C.

Na Figura 21 estão apresentados os espectros da transformada de Fourier da função $\chi(k)$ multiplicado por k^3 na borda K do Ni referente ao catalisador 15Ni5Nb/Al calcinado a 650 °C, reduzido a 750 °C e após a reação de reforma a vapor do ácido acético a 600 °C por 6 horas, bem como os espectros dos compostos de referência NiO e Ni⁰.

De acordo com os dados de EXAFS o Nb₂O₅ apresentou-se como uma fase segregada uma vez que não verificou-se a presença de átomos de Nb ao redor do Ni. Similar aos resultados obtidos para os catalisadores promovidos com Mg, o catalisador 15Ni5Nb/Al apresentou a primeira camada de coordenação do Ni composta por 6 átomos de oxigênio com geometria octaédrica. No entanto, a distância da ligação Ni-O para o catalisador foi de $2,02 \pm 0,01$ Å menor que a encontrada para NiO. A segunda camada de coordenação não pôde ser descrita como o ambiente local químico do NiO, devido ao baixo número de átomos de Ni encontrado (Figura 21(a)). Além disso, esta camada de coordenação mostrou mais de uma frequência, no qual pode ser refinada como uma combinação dos átomos de Ni e Al. No entanto, o refinamento EXAFS para a amostra calcinada corroborou com dados obtidos por XANES, os quais mostraram que o ambiente local do Ni é diferente do NiO. A este comportamento atribuiu-se a possibilidade de alguns átomos de Ni encontrarem-se incorporados na estrutura da γ -Al₂O₃ formando estruturas do tipo espinélio.

Após a redução do catalisador a 750 °C, a transformada de Fourier apresentou somente um pico atribuído à ligação Ni-Ni semelhante ao da folha de Ni⁰ utilizado como referência

(Figura 21b). Entretanto, os dados refinados mostraram uma pequena contribuição dos átomos de oxigênio devido a um pequeno ombro em 1,5 Å. O número de coordenação refinado para o átomo de oxigênio foi de $1,9 \pm 0,5$ correspondente a uma fração de 30% dos átomos de oxigênio encontrados em uma coordenação octaédrica, o que está em boa concordância com os dados de combinação linear apresentados na Figura 20. A distância de ligação Ni-O é similar a encontrada para o catalisador calcinado, indicando que após a redução a fase oxidada presente não é o NiO. Em relação a fase reduzida, o refinamento mostrou que o número de coordenação foi de $9,4 \pm 0,6$ e, portanto, após a correção com a fase oxidada presente totalizou-se uma camada de coordenação completa com 12 átomos o que permite concluir que há grandes partículas de Ni^0 presentes.

Figura 21 - Transformada de Fourier da função $\chi(k)$ multiplicado por k^3 na borda K do níquel referente ao catalisador (a) 15Ni5Nb/Al calcinado a 650 °C; (b) reduzido a 750 °C; (c) após a reação de reforma a vapor do ácido acético a 600 °C; (d) NiO e (e) Ni^0 .

Após os testes catalíticos a transformada de Fourier para o catalisador 15Ni5Nb/Al apresentou um pico largo que não pôde ser refinado (Figura 21(c)). Entretanto, o espectro de combinação linear próximo à borda de absorção K do Ni mostrou resultados interessantes para este catalisador (Figura 22a). No espectro obtido após a reação observou-se uma mistura de 51% de acetato de Ni, 16% de NiAl_2O_4 e 33% de Ni^0 . A formação de acetato de acordo com estudos realizados por Wang et al. (2013) através de cálculos de DFT mostraram que estas espécies podem ser formadas através da desidrogenação do ácido acético preferencialmente no plano cristalográfico do Ni (110).

Figura 22 - (a) Combinação linear dos espectros XANES na borda K do níquel para o catalisador 15Ni5Nb/Al após a reação; (b) espectros XANES para o catalisador 15Ni5Nb/Al após a reação e para os respectivos compostos padrões.

Figura 23 - Módulo da transformada de Fourier para o sinal EXAFS na borda K do níquel para o catalisador 15Ni5Nb/Al (a) calcinado a 650 °C; (b) reduzido a 750 °C e (c) Ni^0 .

Tabela 8 - Parâmetros estruturais refinados para o catalisador 15Ni5Nb/Al calcinado a 650 °C, reduzido a 750 °C e para o Ni⁰.

	Camadas	Átomos	N	R _j (Å)	σ ² (10 ⁻³ Å ²)	ρ (%)	ΔE _o (eV)
Ni ⁰	1 st	Ni	12 ^f	2,48±0,01 ^a	5,8±0,3 ^a	0,6	6,2±1,0
15Ni5Nb/Al calcinado	1 st	O	5,9±1,0 ^a	2,02±0,01 ^a	4,8±0,2 ^a	2,2	
	2 nd	Ni	6,0 ^f	2,95±0,01 ^a	7,2±1,0 ^a		6,9±0,8
	3 rd	Al	6,0 ^f	3,26±0,1 ^a	4,9±2,1 ^a		
15Ni5Nb/Al reduzido	1 st	O	1,9±0,5 ^a	2,02±0,01 ^a	6,7±0,5 ^a	0,7	
	2 nd	Ni	9,4±0,6 ^f	2,48±0,01 ^a	5,4±4,1 ^a		6,2±0,5

a= parâmetro refinado; *f* = parâmetro fixado; S₀²=0,76

Os espectros de absorção próximo à borda K do Nb para o catalisador 15Ni5Nb/Al calcinado a 650 °C e após a reação a 600 °C são apresentados na Figura 24. As características da pré-borda em 18992 eV indicam que ambos os materiais apresentam como espécie predominante o Nb₂O₅ (Dezanneau, et al., 2012). No entanto, após a reação observa-se que a pré-borda é ligeiramente atenuada. Além disso, em 19024 eV notou-se uma diferença significativa entre os espectros, porém estas espécies Nb não puderam ser identificadas mostrando que o ambiente químico local do Nb foi afetado durante a reação.

Figura 24 - Espectros XANES na borda K do nióbio para o catalisador 15Ni5Nb/Al após a reação e calcinado.

5.4 Redução à temperatura programada (RTP)

5.4.1 Catalisadores contendo somente níquel

As análises de redução à temperatura programada (RTP) foram realizadas a fim de obter informações sobre a formação das fases ativas no sistema estudado, bem como avaliar o efeito da natureza do suporte e dos promotores na redução do Ni. Os perfis de redução RTP para os catalisadores 10Ni/Al, 15Ni/Al e 20Ni/Al são apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Redução à temperatura programada (a) 10Ni/Al; (b) 15Ni/Al e (c) 20NiAl.

As espécies redutíveis de NiO são geralmente divididas em três tipos: α , β e γ (KOO et al., 2008). Os picos de redução localizados em baixas temperaturas (300-500 °C) são atribuídos a espécie de Ni do tipo α , com fraca interação com o suporte. Os picos localizados em temperaturas entre 500 °C e 700 °C são atribuídos a espécie de NiO do tipo β , em média interação com o suporte. Já os picos de redução localizados entre 700 °C e 900 °C são denominadas espécies de Ni do tipo γ , referente ao aluminato de Ni do tipo espinélio (NiAl_2O_4) ou ao NiO fortemente ligado ao suporte (ZOU et al., 2010; ZHAO et al., 2012). Tendo em vista o exposto acima, observa-se que os catalisadores 10Ni/Al, 15Ni/Al e 20Ni/Al (Figura 25) apresentaram um pico de redução em aproximadamente 760 °C referente ao espinélio NiAl_2O_4 e/ou espécies de NiO em forte interação com o suporte. Já os catalisadores 15Ni/Al e 20Ni/Al apresentaram picos de redução em 432 °C e a 622 °C, sendo este último

pico mais evidente no catalisador 20Ni/Al, referentes as espécies de Ni em fraca e média interação com o suporte, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com estudos de Zhang et al. (2012), no qual os autores verificaram que com o aumento do teor de Ni nos catalisadores há o favorecimento na formação de espécies de NiO com menor interação com o suporte. Dong et al. (2002) atribuíram o pico observado em temperaturas mais baixas à redução do NiO mássico. Pela análise de EXAFS comprovou-se a existência da fase NiAl_2O_4 de estrutura espinélica, sendo essa fase composta por sítios tetraédricos e octaédricos. Segundo Wu e Hercules (1979) íons de Ni coordenados em sítios tetraédricos são difíceis de reduzir, enquanto que os íons de Ni coordenados em sítios octaédricos são facilmente redutíveis. Assim o aumento no teor de Ni nos materiais leva uma redução na taxa $\text{Ni}_{\text{tetraédricos}}/\text{Ni}_{\text{octaédricos}}$. Esse rearranjo dos íons de Ni em sítios octaédricos com o aumento na carga de Ni diminui a temperatura de redução. É importante ressaltar ainda, que esses resultados corroboram os dados de DRX apresentados nas Figuras 1c e 1d, na qual observaram-se linhas de difração em $2\theta = 43,6^\circ$; 63° e $75,5^\circ$ referentes a espécies de NiO, confirmando assim a presença de espécies de NiO relativamente “livre” na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A redução do óxido de níquel ocorre de acordo com a Equação 15.

5.4.2 Catalisadores contendo níquel promovidos com magnésio

Na Figura 26 estão apresentados os perfis de RTP para os catalisadores promovidos com Mg. Observa-se que o catalisador 15Ni/Al sem promotor (Figura 26a), apresenta dois picos principais de redução, um a 436°C e outro em 762°C , além de um ombro em 622°C , devido as diferentes interações das espécies de Ni com o suporte como discutido no item 5.4.1.

Mesmo em baixos teores, os promotores catalíticos podem influenciar significativamente na etapa de redução, como pode ser visto no perfil do catalisador 15Ni1Mg/Al (Figura 26b), em que a adição de 1% em massa de Mg desloca o pico referente ao NiO mássico para temperaturas maiores de redução (472°C), quando comparado com o catalisador não promovido (Figura 26a). Este efeito fica mais evidente para os catalisadores 15Ni2,5Mg/Al, 15Ni5Mg/Al e 15Ni10Mg/Al em que o pico de redução do NiO mássico desaparece quase por completamente (Figura 26c, 26d e 26e). Estes resultados sugerem que há forte interação entre o NiO e o MgO, no qual ocorre a transferência de elétrons do NiO

para o MgO, diminuindo a redutibilidade do NiO (BASILE et al., 1998; SERRA et al., 2000).

Outra possibilidade para o aumento na temperatura de redução com a adição de MgO de acordo com Richardson et al. (1996), é que os grupos OH⁻ ligados aos Al³⁺ e o excesso de água dos promotores hidrofílicos, como o Mg²⁺, podem levar a retenção de moléculas de água na superfície, dificultando consideravelmente o processo de redução. Além disso, os perfis de RTP para todos os catalisadores mostram um pico adicional de redução entre 760 °C e 740 °C atribuídos à redução do NiO com forte interação com o suporte e/ou ao espinélio NiAl₂O₄. Entretanto, observa-se um pequeno deslocamento dos picos localizados em temperaturas mais elevadas para menores temperaturas com a adição de Mg, comparado ao catalisador não promovido (15Ni/Al). De acordo com Ding e Yan (2000), o Mg reage preferencialmente com a alumina formando o espinélio MgAl₂O₄, o qual suprime a reação entre o NiO e γ -Al₂O₃ evitando a formação do NiAl₂O₄, responsável pela alta temperatura de redução do Ni nos catalisadores.

Figura 26 – Redução à temperatura programada dos catalisadores: (a) 15Ni/Al; (b) 15Ni1Mg/Al; (c) 15Ni2,5Mg/Al; (d) 15Ni5Mg/Al e (e) 15Ni10Mg/Al.

5.4.3 Catalisadores contendo níquel promovidos com nióbio

Na Figura 27 estão apresentados os dados de RTP dzos catalisadores contendo Ni e promovidos com Nb. Observa-se um comportamento totalmente distinto dos materiais promovidos com Mg, uma vez que o aumento no teor de Nb proporcionou um maior número

de espécies redutíveis a baixa temperatura ($\sim 430^\circ\text{C}$). Estas espécies são descritas como do tipo α , em fraca interação com o suporte. Este efeito fica evidente para os catalisadores contendo 5% e 10% de Nb (Figuras 27a e 27b). Para o catalisador 15Ni10Nb/Al observa-se uma redução significativa do pico localizado em 767°C referente ao aluminato de níquel do tipo espinélio (NiAl_2O_4) ou ao NiO fortemente ligado ao suporte. As análises obtidas por RTP corroboram as informações obtidas por DRX, em que observa-se uma melhor resolução das raia de difração dos ângulos referentes ao NiO com o aumento no teor de Nb. A este comportamento pode-se inferir que a adição de Nb reduz a formação de aluminato de níquel. Outra possível explicação para este fenômeno é baseado no conceito de eletronegatividade, em que a presença de Nb na esfera de coordenação do Ni diminui a densidade eletrônica do Ni (eletronegatividade de Pauling para o Ni 1,9 e para o Nb 1,6) facilitando a sua redução (HERACLEOUS et al., 2006). O suporte catalítico ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) contendo somente o promotor Nb e o Nb_2O_5 mássico não apresentaram redução na faixa de temperatura em estudo, corroborando os resultados apresentados por Mendes et al. (2003).

Figura 27 - Redução à temperatura programada dos catalisadores: (a) 15Ni/Al; (b) 15Ni1Nb/Al (c) 15Ni2,5Nb/Al (d) 15Ni5Nb/Al e (e) 15Ni10NbMg/Al

O estudo da interação do suporte com a fase ativa é de extrema importância, uma vez que a atividade catalítica dos materiais em reações de reforma a vapor está diretamente relacionada com as espécies redutíveis de Ni presentes. Segundo Melchor-Hernández et al. (2013), as espécies do tipo NiAl_2O_4 são dificilmente reduzidas em temperaturas menores que

700 °C. Dessa forma, a obtenção de espécies ativas (Ni^0) para a reforma a vapor pode ficar comprometida em temperaturas inferiores a esta. Em contrapartida, as espécies de Ni em fraca interação com o suporte são mais facilmente redutíveis e, portanto, são mais suscetíveis à sinterização, levando a um aumento no tamanho médio das partículas de Ni^0 . Este fenômeno pode proporcionar um aumento no teor de coque na superfície dos materiais, bem como uma redução na atividade catalítica. Assim, a utilização de promotores catalíticos visando encontrar o equilíbrio entre as fases presentes nos catalisadores torna-se essencial.

5.5 Fisissorção de nitrogênio

5.5.1 Catalisadores contendo somente níquel

O estudo das propriedades texturais dos catalisadores é de grande importância na catálise heterogênea, uma vez que a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos está diretamente relacionada a área de superfície e ao volume de poros dos materiais. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e a distribuição de poros dos materiais estudados são apresentadas na Figura 28. As isotermas do suporte e dos catalisadores 10Ni/Al, 15Ni/Al e 20Ni/Al apresentaram o mesmo formato, sendo classificadas como isoterma tipo IV, conforme a classificação da IUPAC, típica de materiais mesoporosos (Figura 28) (SING et al., 1985). Observa-se também a formação de histerese em pressões relativamente altas ($P/P_0 > 0,6$) do tipo H1, a qual caracteriza-se pela presença de poros regulares com formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas. Os catalisadores, mesmo apresentando diferentes teores de Ni, apresentaram uma distribuição de tamanho de poros semelhante, com diâmetros variando em uma faixa de valores pertinentes à mesoporosidade entre 20 e 500 Å, atingindo o valor máximo em torno de 40 Å. Essa característica é interessante, uma vez que a presença de mesoporos pode favorecer reações catalíticas envolvendo moléculas volumosas que dificilmente reagiriam em materiais microporosos, devido a fatores geométricos (SILVA et al., 2011).

A área específica do suporte e dos catalisadores foi estimada através do método BET e os dados encontrados estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultado de área superficial específica (BET), volume de poros (V_{poros}) e diâmetro médio de poros (D_{pBJH}).

	BET (m^2g^{-1})	V_{poros} (cm^3g^{-1})	D_{pBJH} (nm)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	210	0,60	37
10Ni/Al	164	0,48	37
15Ni/Al	141	0,40	40
20Ni/Al	135	0,37	40

Com os dados obtidos pela análise BET verificou-se que com o aumento do teor de Ni há uma redução na área específica dos catalisadores. Este fato pode estar relacionado ao bloqueio dos poros pela adição do metal.

Figura 28 - Isotermas de adsorção de nitrogênio e distribuição de poros do suporte e dos catalisadores: (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) 10Ni/Al; (c) 15Ni/Al e (d) 20Ni/Al.

5.5.2 Catalisadores contendo níquel e promovidos com magnésio

O perfil das isotermas dos catalisadores promovidos com Mg sugere um material mesoporoso com isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, segundo classificação da IUPAC. É importante observar que com a adição de Mg não há alteração no perfil das isotermas, comparadas com os catalisadores contendo somente Ni (Figura 29). Vale ressaltar ainda, que não há mudança significativa na distribuição de tamanhos de poros dos materiais promovidos, apresentando um valor máximo em aproximadamente 40 Å. A Tabela 10 mostra os valores da área específica (BET), volume médio dos poros e o (D_{pBJH}) diâmetro médio de poros

Tabela 10 - Resultado da área superficial específica (BET), volume de poros (V_{poros}) e tamanho diâmetro médio de poros (D_{pBJH}) para o catalisadores promovidos com Mg.

	BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{poros} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{pBJH} (nm)
15Ni1Mg/Al	140	0,38	37
15Ni2,5Mg/Al	131	0,37	40
15Ni5Mg/Al	125	0,36	40
15Ni10Mg/Al	107	0,32	43

Observa-se que com o aumento do teor de Mg nos catalisadores há uma redução na área específica e no volume de poros dos materiais, o que pode ser atribuído ao bloqueio dos poros do suporte por esse metal.

Figura 29 - Isotermas de adsorção de nitrogênio e distribuição de poros dos catalisadores: (a) 15Ni1Mg/Al; (b) 15Ni2,5Mg/Al; (c) 15Ni5Mg/Al e (d) 15Ni10Mg/Al

5.5.3 Catalisadores contendo níquel e promovidos com nióbio

Observa-se na Figura 30 que todos os catalisadores promovidos com Nb também apresentaram isotermas do IV, característica de materiais mesoporosos com histerese do tipo H1 (SING et al., 1985). O diâmetro médio dos poros calculado para os catalisadores promovidos com Nb através do método BJH mostrou poros com aproximadamente 40 nm característicos de mesoporos. Na Tabela 11 nota-se que os catalisadores 15Ni1Nb/Al, 15Ni2,5Nb/Al e 15Ni5Nb/Al apresentaram área específica (BET) e volume total de poros superiores ao catalisador não promovido 15Ni/Al e aos catalisadores promovidos com Mg.

Tabela 11 - Resultado de área superficial específica (BET), volume de poros (V_{poros}) e diâmetro médio de poros (D_{pBJH}) para o catalisadores promovidos com Nb

	BET (m^2g^{-1})	V_{poros} (cm^3g^{-1})	D_{pBJH} (nm)
15Ni1Nb/Al	154	0,42	40
15Ni2,5Nb/Al	147	0,42	41
15Ni5Nb/Al	151	0,43	41
15Ni10Nb/Al	147	0,41	40

Atribui-se a este comportamento à utilização do precursor de Nb ser de natureza orgânica e sua decomposição durante o processo de calcinação pode levar a formação de uma estrutura mais porosa do que os sais de nitrato, de natureza inorgânica, utilizados como precursores do NiO e MgO (HERACLEOUS et al., 2005). É importante ressaltar que a formação de uma estrutura porosa após a calcinação do precursor está relacionada com a presença de íons NH^{3+} e CO_2 provenientes do oxalato amoniacal de nióbio. Ao ser calcinado esse material perde água de hidratação, através da transformação de fase, e partes dos grupos NH^{4+} e CO_2 , levando à formação de uma estrutura porosa (RODRIGUES; ZACHARIAS, 1992). Entretanto, quando adicionou-se 10% em massa de Nb (15Ni10Nb/Al) notou-se um decréscimo na área superficial e no volume total de poros em relação ao catalisador 15Ni/Al, possivelmente pela saturação da superfície do material com este elemento.

Figura 30 - Isotermas de adsorção de nitrogênio e distribuição de poros dos catalisadores: (a) 15Ni1Nb/Al; (b) 15Ni2,5Nb/Al; (c) 15Ni5Nb/Al e (d) 15Ni10Nb/Al.

5.6 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

5.6.1 Catalisadores contendo níquel e promovidos com magnésio

A morfologia dos catalisadores e a distribuição de tamanhos das partículas para a amostra sem Mg (15Ni/Al) e a promovida com Mg (15Ni5Mg/Al) foram analisadas mediante técnica de MET após o processo de redução a 750 °C. Os histogramas das distribuições dos tamanhos de partículas foram obtidos a partir da contagem de pelo menos 50 unidades, utilizando o software ImageJ 1.47v.

As micrografias associadas com a análise de energia dispersiva de raios X (EDX) mostram que há pequenas partículas esféricas de Ni^0 dispersas sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 31a e 31d). A partir da análise estatística observou-se que o catalisador 15Ni/Al tem um tamanho médio das partículas Ni^0 da ordem de $15,16 \pm 5,01$ nm, enquanto que o catalisador 15Ni5Mg/Al apresentou um tamanho médio das partículas de $9,27 \pm 3,27$ nm. Considerando a variação envolvida, determinada através do desvio padrão, observa-se que os valores encontrados por MET e de tamanho de cristalito por DRX (Tabela 4 e 5) são relativamente próximos.

Figura 31 - Micrografias representativas das partículas de Ni^0 : (a) 15Ni/Al (20 nm); (b) 15Ni/Al (200 nm); (d) 15Ni5Mg/Al (20 nm) e (e) 15Ni5Mg/Al (200 nm); histogramas de distribuição de tamanho das partículas de Ni^0 (c) 15Ni/Al e (f) 15Ni5Mg/Al

Estes resultados associados com os dados de DRX mostraram que a adição de Mg previne a sinterização das partículas de Ni^0 na superfície do catalisador, evitando a aglomeração das mesmas. Este fenômeno é indesejado nos processos de reforma a vapor, pois é uma das maiores causas de perda de atividade catalítica, uma vez que pode levar a redução da área metálica ativa.

Segundo Barsoun (1997), a redução do excesso de energia na superfície dos materiais é o fator responsável pelo processo de sinterização. Essa redução na energia pode acontecer tanto pela redução da área de superfície através do aumento do tamanho médio das partículas, quanto pela criação de uma área de contorno de grão onde há o crescimento dos mesmos levando a densificação, sendo que esses dois mecanismos competem entre si. A geometria de sinterização proposta por German (1996) mostra que ligações criadas com a sinterização tornam-se evidentes à medida que a área de contato entre as partículas aumenta (Figura 32(a)). Este fenômeno pode ser observado através da micrografia obtida por MET para o catalisador 15Ni/Al, na qual observa-se o processo de sinterização das partículas de Ni^0 presentes, como pode ser visto em destaque na Figura 32(b).

Figura 32 - (a) Geometria de sinterização proposta por German (1996); (b) micrografia obtida por MET do catalisador 15Ni/Al, mostrando o processo de sinterização

5.6.2 Catalisadores contendo níquel e promovidos com nióbio

Após a reação a 600 °C observa-se que as partículas de Ni^0 para o catalisador 15Ni2,5Nb/Al apresentaram um tamanho médio de 28,6 nm (Figura 33), valor próximo ao observado pelos dados de DRX para o material reduzido a 750 °C (Tabela 6), mostrando que mesmo após a reação não houve um aumento no tamanho médio das partículas. No entanto, foram observadas algumas partículas com diâmetro maiores que 100 nm (Figura 38(a)), sendo estas responsáveis pelo crescimento das nanoestruturas de carbono, como discutido no item 5.7 para os catalisadores promovidos com Nb.

Figura 33 – Micrografia obtida por MET para o catalisador 15Ni2,5Nb/Al após a reação a 600 °C durante 6 horas.

5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difratometria de raios X (DRX) dos materiais carbonáceos.

5.7.1 Catalisadores contendo níquel e promovidos com magnésio

Visando um maior entendimento da morfologia dos depósitos de carbono formados na superfície dos catalisadores realizou-se análises de MEV, MET e DRX após a reação a 600 °C.

Os resultados obtidos por MEV para o catalisador 15Ni/Al mostraram uma densa camada de carbono na superfície do material, além da formação de alguns filamentos o que indica que muitas das partículas metálicas podem ter sido recobertas por carbono. No entanto,

após a adição de 5% de Mg observou-se uma redução significativa no teor de carbono na superfície do catalisador 15Ni5Mg/Al (Figura 34), corroborando os dados de DTG apresentados no item 5.8.

Figura 34 – Micrografias dos catalisadores após a reação a 600 °C e respectivos difratogramas: (a) e (c) 15Ni/Al; (b) e (d) 15Ni5Mg/Al.

Observa-se nos difratogramas dos materiais 15Ni/Al e 15Ni5Mg/Al (Figuras 34(c) 34(d)) um pico em $2\theta = 26^\circ$, relativo a formação de carbono grafítico com espaçamento basal $D_{002} = 3,4$ nm referente ao plano cristalográfico (002) do carbono (JANG et al., 2003). Este valor de espaçamento basal está próximo a do carbono grafítico ideal (3,5 nm) confirmando a presença de estruturas gráficas na superfície dos materiais (LIANG et al., 2003). Os catalisadores 15Ni1Mg/Al, 15Ni2,5Mg/Al e 15Ni10Mg/Al, também apresentaram um pico em $2\theta = 26^\circ$ com espaçamento basal de aproximadamente $D_{002} = 3,4$ Å (Tabela 12).

Tabela 9 - Espaçamento basal para o plano cristalográfico (002) do carbono (D_{002}).

Catalisadores	D_{002} (Å)
15Ni/Al	3,4
15Ni1Mg/Al	3,4
15Ni2,5Mg/Al	3,4
15Ni5Mg/Al	3,4
15Ni10Mg/Al	3,4

Através da análise de MET também observou-se a formação de filamentos de carbono com diferentes diâmetros na superfície dos catalisadores 15Ni/Al e 15Ni5Mg/Al. Além disso, nota-se a presença de partículas de Ni^0 sendo arrastadas e recobertas pelos filamentos (Figura 35(a)).

Figura 35 - Micrografias dos catalisadores após a reação a 600 °C (a) 15Ni/Al (200 nm); (b) 15Ni/Al (50 nm); (c) 15Ni5Mg/Al (500 nm) e (d) 15Ni5Mg/Al (50 nm).

O mecanismo reacional para a formação catalítica de carbono filamentosso pode ocorrer através dos seguintes passos: (i) o hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície metálica, com a formação de átomos de carbono adsorvidos; (ii) os átomos de carbono difundem através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grãos ou as interfaces metal/suporte. Acredita-se que a força motriz para a difusão do carbono é o gradiente de temperatura criado na partícula pela decomposição exotérmica dos hidrocarbonetos nas faces frontais expostas da partícula e a deposição endotérmica na interface metal/suporte (BAKER, 1988). Esse processo remove as partículas metálicas da superfície do catalisador e as mesmas são transportadas juntamente com os filamentos em crescimento. É importante ressaltar que o catalisador continua ativo para a reação, uma vez que as partículas de Ni^0 continuam expostas. Na Figura 36 está representado o mecanismo simplificado de crescimento de filamentos de carbono proposto por Backer (1988).

Figura 36 - Mecanismo simplificado de crescimento de filamentos de carbono proposto por Backer (1988)

7.7.2 Catalisadores contendo níquel e promovidos com nióbio

Na Figura 37 estão apresentados as micrografias para os catalisadores promovidos com Nb calcinados a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e após a reação a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante um período de 6 horas, bem como as análises de DRX dos materiais carbonáceos. Observou-se nas Figuras 37(d) que com a adição de 10% de Nb há uma alteração significativa na morfologia do material com a formação de pequenos grânulos, possivelmente pela presença de Nb_2O_5 na superfície.

Após a reação a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ houve uma completa mudança na morfologia do carbono depositado na superfície dos catalisadores promovidos com Nb quando comparado com o catalisador 15Ni/Al e com os catalisadores promovidos com Mg. As imagens obtidas por

MEV mostraram a formação de nanoestrutura de carbono na superfície dos materiais com Nb (Figuras 37(e), (f), (g) e (h)).

Figura 37 – Micrografias dos catalisadores calcinados a 650 °C: (a) 15Ni1Nb/Al; (b) 15Ni2,5Nb/Al; (c) 15Ni5Nb/Al; (d) 15Ni10Nb/Al e após a reação a 600 °C: (e) 15Ni1Nb/Al; (f) 15Ni2,5Nb/Al; (g) 15Ni5Nb/Al; (h) 15Ni10Nb/Al e os respectivos difratogramas de raios X

A formação dessas estruturas de carbono denominadas de nanofibras (NFC) e nanotubos de carbono (NTC), pode ser atribuída à capacidade do Ni^0 em decompor hidrocarbonetos, principalmente o metano (CH_4), neste caso proveniente das reações de decomposição e metanação do ácido acético. Estudos mostram que a decomposição do CH_4 e o crescimento de nanofibras incluem a ativação e a decomposição do CH_4 nos planos cristalográficos do Ni(100) e Ni(110), e a germinação das NFC no plano do Ni (111) (ASTRTRUP, 1988; CHEN et al., 2003; SCHOUTEN, 1977). Desta forma, a modificação na forma das partículas pode aumentar o número de planos cristalográficos do Ni(100) e Ni(110), ativos na decomposição do CH_4 , e Ni (111), ativo na germinação das NFC, aumentando a decomposição catalítica do metano (DCM), além de reduzir a taxa de desativação do catalisador (RESHETENKO et al., 2003).

Estudos de Li et al. (2004) mostraram que a adição de Nb_2O_5 em catalisadores de Ni-Cu aumenta o rendimento de H_2 e prolonga o tempo de vida dos catalisadores na reação de DCM em altas temperaturas. Além disso, verificou-se que a adição Nb_2O_5 altera a estrutura do catalisador de Ni-Cu aumentando a intensidade do plano cristalográfico do Ni(111), favorecendo a decomposição do CH_4 . Estes resultados corroboram os dados de DRX apresentados no item 5.2.3 no qual verificou-se que com o aumento no teor de Nb nos catalisadores houve um aumento nas linhas de difração referentes ao plano cristalográfico do Ni(111).

Observou-se através dos dados catalíticos apresentados no item 6 que houve uma redução na seletividade para o CH_4 quando Nb foi adicionado, em comparação aos catalisadores promovidos com Mg e ao não promovido (15Ni/Al). Além disso, notou-se que para os catalisadores promovidos com Nb que não houve um aumento na seletividade para o CO_2 nas primeiras horas de reação, como observado para os outros catalisadores, indicando que parte do carbono formado na superfície dos materiais promovidos com Nb não foi proveniente da reação de Boudouard (Equação 6).

Na Figura 38, estão apresentadas as análises de MET para o catalisador 15Ni2,5Nb/Al após a reação a 600 °C durante 6 horas. Na Figura 38(a) nota-se a formação de nanofibras de carbono com diâmetro de 128 nm. Além disso, a micrografia de alta resolução mostra o empilhamento das placas de grafite resultando em uma NFC com estrutura do tipo espinha de peixe e distâncias de interplanar de aproximadamente 3,4 nm. É importante ressaltar que o diâmetro da NFC está diretamente ligado ao tamanho da partícula do catalisador (TOEBES et al., 2002). Além da NFC verificou-se na Figura 38(c) a formação de nanotubos de carbono, sendo que principal diferença entre nanotubos e nanofibras de carbono consiste na ausência de uma cavidade oca para o último. Além disso, o diâmetro das nanofibras geralmente é maior que o apresentado pelos nanotubos (ROSTRUP-NIELSEN; TRIMM, 1977, SERP; CORRIAS; KALCK, 2003).

Figura 38 - Micrografias após a reação a 600 °C (a) 15Ni2,5Nb/Al (100 nm) ; (b) 15Ni2,5Nb/Al (20 nm); (c) 15Ni2,5Nb/Al (50 nm) e (d) espectroscopia por energia dispersiva de raios X da partícula de Ni⁰.

Sendo assim, a reforma a vapor do ácido acético associado à decomposição catalítica do metano proveniente das reações de decomposição e metanação do ácido acético (Equações 3(a); 5(a) e 5(b), respectivamente) pode aumentar a produção de H₂ no sistema catalítico. Diversos trabalhos mostram que a DCM é uma alternativa atraente para a produção de H₂, uma vez que não há formação de CO₂ e CO (GUEVARA, et al., 2010; AVDEEVA et al., 2002). A reação ocorre de acordo com a Equação 16, tendo como principais produtos o carbono e o H₂ (MURADOV, 1993).

Entretanto, o carbono formado deposita sobre o catalisador o que pode levar a desativação, fazendo-se necessário uma etapa adicional no processo para a regeneração (pirólise ou queima) do catalisador. No entanto, dependendo das condições empregadas e do catalisador utilizado, o carbono pode se depositar em forma de nanotubos ou nanofibras podendo ser reutilizado (AWADALLAH, et al., 2014; GUIL-LOPES, et al., 2012).

5.8 Análises termogravimétricas

Os depósitos de carbono na superfície dos materiais podem ter diferentes ordens estruturais, morfológicas e reatividade dependendo das condições reacionais e da estrutura do catalisador. Nas reações de reforma a vapor basicamente três tipos de materiais carbonáceos podem ser formados na superfície dos catalisadores: polimérico, filamentosos (nanofibras ou nanotubos) e grafítico (ROSTRUP-NIELSEN, 1984; BARTHOLOMEW e BURT, 1991). O coque polimérico na maioria das vezes é proveniente da decomposição térmica dos hidrocarbonetos, enquanto o coque filamentosos e o grafítico são formados diretamente na superfície do catalisador (GUO et al., 2007). As análises de DTG podem ser empregadas como uma técnica complementar para auxiliar na identificação das estruturas dos depósitos de carbono, uma vez que carbonos mais ordenados apresentam elevadas temperaturas de gaseificação (PARK; KEANE 2004).

Na Figura 39 estão apresentadas as derivadas termogravimétrica (DTG) do material carbonáceo formado no catalisador 15Ni/Al e nos catalisadores promovidos com Mg e Nb. A DTG, neste caso, é a derivada da curva de variação da massa em função da temperatura dm/dT . A curva resultante é a derivada primeira da curva termogravimétrica correspondente, em que uma série de picos é obtida em função das etapas de variação da massa. Esta curva

permite uma melhor visualização dos resultados (maior resolução), além da determinação da temperatura máxima ($T_{\text{máx}}$), ou seja, o local onde a variação da massa (Δm) ocorre mais rapidamente.

Observa-se na Figura 39(a) para todos os catalisadores um pequeno pico localizado em 59 °C referente a perda de água e a possíveis gases fisicamente adsorvidos. No entanto, para os materiais promovidos com Mg notou-se a formação de um segundo pico localizado a 320 °C referente ao carbono amorfo, o qual é facilmente oxidado, sugerindo que o Mg tem um importante papel na formação das espécies carbono. Além disso, observou-se um terceiro pico em 588 °C que segundo Guo et al. (2004) refere-se à oxidação do carbono grafítico ou filamentosos, processo que inicia-se a partir de 500 °C.

Para os catalisadores promovidos com 1; 2,5 e 10% de Nb (Figura 38(b)) o pico em 310 °C característico do carbono amorfo também foi observado. Além disso, notou-se que com o aumento no teor Nb ocorreu um aumento na temperatura de oxidação do material carbonáceo, provavelmente devido à formação de nanofibras de carbono. Este comportamento é mais evidente para o catalisador com 5% de Nb, em que há somente um pico localizado em 610 °C. Segundo Xu et al. (2004) a perda de massa em temperaturas superiores a 600 °C é devido à formação de nanofibras com boa integridade estrutural e poucos defeitos.

Figura 39 – Curvas de DTG para os materiais carbonáceos formados após a reação a 600 °C (a) catalisadores promovidos com Mg; (b) catalisadores promovidos com Nb.

6 TESTES CATALÍTICOS

A atividade catalítica dos materiais foi estudada para a reação de reforma a vapor do ácido acético como molécula modelo do bio-óleo nas temperaturas de 500 e 600 °C, por um período de 6 horas. Os valores de conversão do ácido acético para os catalisadores contendo somente Ni e para os catalisadores promovidos com Mg e Nb são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de conversão do ácido acético em percentagem (%) a 500 e a 600 °C e as taxas de deposição de carbono para todos os catalisadores após 6 horas de reação

Catalisadores	Taxa de formação de carbono			
	Conversão (%)		500 °C	600 °C
	500 °C	600 °C	Rc (g _c g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	Rc (g _c g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
10Ni/Al	94	93	0,36	0,24
15Ni/Al	98	93	0,40	0,28
20Ni/Al	98	91	0,46	0,33
15Ni1Mg/Al	94	97	0,44	0,33
15Ni2,5Mg/Al	94	90	0,43	0,28
15Ni5Mg/Al	96	96	0,42	0,21
15Ni10Mg/Al	92	93	0,43	0,18
15Ni1Nb/Al	70	99	0,56	0,52
15Ni2,5Nb/Al	77	94	0,78	0,59
15Ni5Nb/Al	76	96	0,70	0,39
15Ni10Nb/Al	77	95	0,51	0,38

Observa-se na Tabela 10 que todos os catalisadores promovidos com Mg apresentaram conversão superior a 90% para o ácido acético, tanto a 500 °C quanto a 600 °C. Entretanto, nos catalisadores promovidos com Nb houve uma redução na conversão na temperatura de 500 °C, para aproximadamente 70%, porém com o aumento da temperatura para 600 °C a conversão aumentou para 95% para todos os materiais com Nb. De acordo com Davidian et al. (2008), em temperaturas inferiores a 500 °C as reações de deposição de carbono são

predominantes e a formação de produtos gasosos como H_2 , CH_4 , CO_2 e CO torna-se relevante a partir de $500\text{ }^{\circ}C$.

A análise qualitativa, dos possíveis produtos líquidos formados mostrou que todos os catalisadores apresentaram a formação de pequenas quantidades de acetona a $500\text{ }^{\circ}C$. Porém com o aumento da temperatura ($600\text{ }^{\circ}C$), não mais observou-se a presença dessa substância, com exceção do catalisador 15Ni10Nb/Al, como observa-se no cromatograma da Figura 40. A formação de acetona pode se dar através de reações de cetonização de acordo com a Equação 4.

Figura 40 – Cromatograma para o catalisador 15Ni10Nb/Al após 6 horas de reação a $600\text{ }^{\circ}C$.

6.1 Testes catalíticos para os catalisadores contendo somente níquel

Na Figura 41 estão apresentados os dados de seletividades para H_2 , CO_2 , CH_4 e CO para os catalisadores 10Ni/Al, 15Ni/Al e 20Ni/Al, durante 6 horas de reação. Observa-se que a $500\text{ }^{\circ}C$ não há diferença significativa na seletividade para o H_2 entre os catalisadores 15Ni/Al e 20Ni/Al (Figura 41a). Nota-se ainda, um decréscimo na seletividade para o H_2 nos primeiros minutos de reação, sendo que somente após 150 minutos o equilíbrio foi atingido, mantendo a seletividade para o H_2 em aproximadamente 50% para ambos os catalisadores. O catalisador 10Ni/Al apresentou menor seletividade para o H_2 , em torno de 38% no equilíbrio, provavelmente pela baixa teor de sítios metálicos (Ni^0) necessários para a reforma a vapor do ácido acético. A desativação nos primeiros minutos de reação para os catalisadores em estudo pode ser explicada pela formação de coque na superfície do catalisador (VAGIA; LEMONIDOU, 2008), o qual pode ser proveniente da reação de Boudouard conforme a

Equação 6. Este fenômeno fica evidente quando observa-se o aumento na seletividade para o CO_2 para os catalisadores 10Ni/Al, 15Ni/Al e 20Ni/Al tanto a 500 °C quanto a 600 °C, durante os 120 primeiros minutos de reação (Figura 41(c) e 41(d)), proveniente também da reação de Boudouard (Equação 6).

Observa-se ainda um aumento na seletividade a 500 °C para o CH_4 nos primeiros minutos de reação para todos os catalisadores contendo somente Ni (Figura 41(e)). O CH_4 presente no efluente gasoso pode ter origem da decomposição térmica do ácido acético de acordo com Equação 3b (MACKIE; DOOLAN, 2004). Outra possível rota para produção de CH_4 a partir do ácido acético, seria a presença de reações secundárias, como as reações de metanação (Equação 5(a) e 5(b)) (FATSIKOSTAS et al., 2002). As reações de metanação são altamente favoráveis em processos de reforma a vapor, uma vez que o efluente gasoso é rico em H_2 , CO e CO_2 (HU et al., 1997; CZEKAJ et al., 2007), porém são reações indesejáveis visto que cada mol de CH_4 formado pode consumir até 4 mols de H_2 .

Com o aumento da temperatura para 600 °C o catalisador 15Ni/Al mostrou uma melhor seletividade para o H_2 (~54%) comparado aos demais. Notou-se também um aumento na seletividade para o H_2 de aproximadamente 7% para o catalisador 10Ni/Al (Figura 41(b)). Este comportamento pode ser compreendido, uma vez que a reação de reforma a vapor do ácido acético é um processo endotérmico e é favorecido a altas temperaturas. Entretanto, para o catalisador 20Ni/Al houve uma redução na seletividade para o H_2 de aproximadamente 5%, o que pode ser explicado pelo maior teor de Ni^0 presente, o que pode levar com maior facilidade à sinterização das espécies de Ni^0 devido ao aumento na temperatura, formando aglomerados na superfície do catalisador reduzindo o número de sítios ativos, prejudicando a atividade catalítica (TEIXEIRA; GIUDICI, 1999). Além deste fator, é importante ressaltar o maior teor de carbono presente no catalisador 20Ni/Al em relação aos demais materiais (10Ni/Al e 15Ni/Al) o que também pode contribuir para a desativação do catalisador.

A presença de CO observada em todos os catalisadores (Figura 41(g) e 41(h)) pode ser proveniente da reação inversa de deslocamento gás-água e/ou da decomposição térmica do ácido acético de acordo com as Equações 3(b) e 5(a) e 5(b), respectivamente.

Figura 41 - Seletividade para os produtos gasosos da reação para os catalisadores contendo somente níquel durante 6 horas de reação.

6.2 Testes catalíticos para os catalisadores promovidos com magnésio

A atividade catalítica para os catalisadores promovidos com Mg foi estudada nas temperaturas de 500 e 600 °C por um período de 6 horas (Figura 42). A presença do promotor não melhorou a seletividade para o H₂ a 500 °C, sendo que os catalisadores 15Ni/Al e 15Ni5Mg/Al apresentaram seletividades semelhantes para o H₂ no equilíbrio (após 90 minutos) de aproximadamente 50%.

Além disso, pode-se observar nas Figuras 42(a) e 42(e) que os catalisadores 15Ni1Mg/Al e 15Ni2,5Mg/Al foram menos seletivos para o H₂ (40% e 41%, respectivamente) comparado ao catalisador não promovido 15Ni/Al, tanto a 500 °C quanto a 600 °C. Este comportamento foi atribuído ao baixo teor de Mg nos materiais que não foi suficiente para suprimir a taxa de formação de carbono como observado na Tabela 10. De acordo com a literatura uma das principais causas de desativação dos catalisadores em processos de reforma a vapor é a deposição de carbono na superfície dos materiais (HU; RUCKENSTEIN, 2002). Na Figura 42(c) nota-se ainda que a o aumento no teor de Mg favoreceu a seletividade para o CH₄ em 500 °C. De acordo com Horiuchi et al. (1996), a adição de Mg diminui a habilidade do Ni⁰ em decompor o CH₄. Como discutido anteriormente, a formação deste composto é indesejável devido ao consumo de H₂.

Embora o catalisador 15Ni5Mg/Al tenha apresentado alta seletividade para o CH₄ durante a reforma a vapor do ácido acético, a adição de 5% de Mg foi capaz de reduzir significativamente a quantidade de carbono formada, comportamento que tornou-se mais evidente a 600 °C (Tabela 10).

Carvalho et al. (2009) estudaram a preparação de catalisadores de rutênio (Ru) promovidos com Mg suportados em γ -Al₂O₃ para a reforma a vapor do metano. Os autores verificaram que a adição de pequenas quantidades de Mg (Mg/Al = 0,2-0,5%) ocasionou uma redução na conversão de CH₄, além de não modificar a estrutura da γ -Al₂O₃ apesar do aumento na dispersão metálica do Ru. De acordo com os autores, o catalisador com baixa relação molar Mg/Al = 0,2 apresentou pequena taxa de conversão para o H₂ em relação ao catalisador não promovido e ao catalisador com relação molar de Mg/Al = 5. A este efeito os autores atribuíram a deficiência de elétrons nas espécies de Ru observadas nos catalisadores com baixo teor de Mg, os quais foram menos ativos para reação de deslocamento gás-água.

Segundo Miguel et al. (1994) as propriedades físicas da γ -Al₂O₃ não sofrem modificações significativas com a adição de baixas concentrações de metais alcalinos. Estes metais se difundem seletivamente nos sítios tetraédricos de Lewis (Al³⁺) na superfície das

aluminas o que torna mais evidente com o aumento da concentração e do raio iônico. Os autores concluíram que a influência nas reações catalíticas dos metais alcalinos não é devida somente a fatores estéricos, mas também a possíveis modificações eletrônicas, às quais podem aumentar a estabilidade da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e evitar a sinterização das partículas de Ni^0 . Isto sugere que além do suporte utilizado, o teor de Mg exerce um papel determinante na atividade catalítica.

Figura 42 - Seletividade para os produtos gasosos da reação para os catalisadores contendo níquel e promovidos com magnésio após 6 horas de reação.

É importante destacar a baixa seletividade para o H_2 para o catalisador 15Ni10Mg/Al (Figura 42(a)), possivelmente pelo recobrimento dos poros da alumina pela adição Mg, diminuindo o acesso dos reagentes aos sítios ativos (WANG; LU, 2000). Este resultado corrobora os dados da área de superfície (BET) em que a adição de 10 % de Mg reduziu em 25% a área de superfície do catalisador quando comparado com o catalisador não promovido 15Ni/Al. Em concordância com esses resultados há o trabalho de Dieuzeide et al. (2013), em que os autores observaram comportamento semelhante para catalisadores de Ni suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promovidos com Mg para a reforma a vapor do glicerol. Os autores verificaram que a adição de altos teores de magnésio (~15%) reduziu significativamente a atividade catalítica, prejudicando a seletividade para o H_2 . A este fenômeno os autores também atribuíram a redução na área específica do material.

Entretanto, a 600 °C observou-se um aumento na seletividade para H_2 tanto para os catalisadores promovidos com Mg, quanto para os catalisadores não promovidos. Este fenômeno já era esperado uma vez que as reações de reforma em geral são processos endotérmicos.

Entre os materiais analisados, o catalisador 15Ni5Mg/Al apresentou melhor seletividade para H_2 em relação aos demais. Observou-se que nos primeiros minutos de reação este catalisador apresentou seletividade de 87 % para o H_2 . Porém, após 120 minutos houve uma gradual desativação, atingindo seletividade para o H_2 no equilíbrio em torno 65 %, permanecendo constante até o fim da reação. Comportamento semelhante a este foi observado para o catalisador não promovido 15Ni/Al, porém com menor seletividade para o H_2 (~54 %) comparado com o catalisador 15Ni5Mg/Al. Esta melhor seletividade pode ser atribuída ao menor tamanho de partícula e a melhor dispersão do Ni^0 como observado nas análises de MET (Figuras 31 (a) e 31(d)).

Além disso, o catalisador 15Ni5Mg/Al apresentou menor quantidade de coque em relação ao catalisador 15Ni/Al a 600 °C (Tabela 10). Segundo Garcia-Vargas et al. (2012), o tamanho da partícula de Ni⁰ e a dispersão metálica são os fatores chave que afetam o mecanismo de deposição de carbono na superfície dos materiais, em que partículas grandes aceleram a taxa de deposição de coque. Em contrapartida, o coque adsorvido em partículas pequenas de Ni⁰ difunde com maior dificuldade do que em partículas grandes, decrescendo a taxa de deposição de coque. É importante ressaltar que a 500 °C não há diferença significativa no teor de coque entre os catalisadores não promovidos 15Ni/Al em relação aos catalisadores 15Ni5Mg/Al e 15Ni10Mg/Al. Porém, a 600 °C nota-se uma redução significativa no teor de carbono principalmente no catalisador 15Ni5Mg/Al como pode se observar na Tabela 10. Este comportamento pode ser compreendido pelas análises de DTG (Figura 39 (a)) a partir das quais nota-se que a oxidação do carbono inicia-se entre 330-400 °C para os catalisadores promovidos Mg e termina em aproximadamente 600 °C. Desta forma, a 500 °C grande parte do carbono formado permanecerá na superfície do catalisador, enquanto que a 600 °C a maioria do carbono pode oxidar diminuindo de maneira significativa o coque depositado nos materiais.

Diversos estudos mostram que a adição de Mg em catalisadores de Ni/Al₂O₃ minimiza a formação de depósitos carbonáceos, uma vez que favorece a adsorção de H₂O, CO₂ e fragmentos de -OH (spillover) na superfície do Ni, além de evitar a sinterização das partículas metálicas e diminuir a acidez do suporte (CARRERO et al., 2010; SALEHI et al., 2011). A dissociação de H₂O ocorre na superfície metálica dos catalisadores formando espécies O* e *OH altamente reativas, as quais podem reagir com o carbono depositado na superfície dos catalisadores levando à formação CO e CO₂ (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2007; MILBERG et al., 2010). Outro fator que pode contribuir para redução na formação de resíduos carbonáceos é a reação reversa de Boudouard (Equação 17), em que C_(A) é o carbono amorfo formado na superfície do catalisador (BARROSO et al., 2011).

De acordo com Galetti et al. (2008) em elevadas temperaturas a reação reversa de Boudouard é favorecida, contribuindo para redução de coque nos catalisadores. Por outro lado, em baixas temperaturas a taxa de formação de coque na superfície dos materiais é maior do que a taxa de remoção, o que pode levar a desativação do catalisador. Estes resultados corroboram com os dados catalíticos, em que observou-se aumento significativo na

seletividade para CO a 600 °C para todos os catalisadores, possivelmente pela reação reversa de Boudouard (Figura 42 (h)).

6.3 Testes catalíticos para os catalisadores promovidos com nióbio

A seletividade dos produtos gasosos formados na reação de reforma a vapor do ácido acético (H_2 , CO_2 , CO e CH_4) para os catalisadores promovidos com Nb estão apresentados na Figura 43. Observa-se que a 500 °C os materiais contendo 1; 2,5 e 5% de Nb apresentaram seletividade em torno de 60% para o H_2 após 100 minutos de reação (Figura 43(a)). Esta seletividade foi superior aos materiais contendo Mg nesta mesma temperatura. Este comportamento pode ser atribuído à decomposição do CH_4 para formação de nanoestruturas de carbono, que ao se formarem liberam H_2 (Equação 16). É importante destacar que os catalisadores de Ni^0 além de serem utilizados em processos de reforma a vapor, possuem a capacidade de produzirem nanotubos ou nanofibras de carbono em temperaturas moderadas, em torno de 500-700 °C (AIELLO et al., 2000). Além disso, a decomposição do CH_4 para a formação destes materiais é favorecida pela presença de Nb como discutido no item 5.7.3. Isso mostra que o tipo de carbono formado influencia diretamente a atividade do catalisador, bem como sua estabilidade, uma vez que a formação de nanofibras de carbono não leva à desativação do catalisador.

Com aumento da temperatura para 600 °C, observou-se um incremento na seletividade para o H_2 , principalmente para os catalisadores 15Ni1Nb/Al (67%) e 15Ni2,5Nb/Al (72%) (Figura 43(e)), fenômeno que já era esperado, uma vez que a reforma a vapor é um processo endotérmico. Além disso, com o aumento na temperatura houve uma redução na seletividade para o CH_4 (Figura 43(g)). Entretanto, para o catalisador 15Ni5Nb/Al observou-se um comportamento anômalo, no qual houve um aumento gradual na seletividade para o H_2 atingindo um máximo de aproximadamente 73% após 340 minutos de reação. Este comportamento pode ser atribuído à diluição das partículas de Ni^0 na matriz contendo 5% de Nb, no qual não foi capaz de obter uma atividade inicial semelhante aos catalisadores com 1 e 2,5% de Nb. Porém, com o decorrer do tempo há a formação de nanofibras de carbono que promovem a exposição das partículas de Ni^0 .

É importante ressaltar que a análise da DTG para o catalisador 15Ni5Nb/Al (Figura 39(b)) permitiu concluir que não há presença de carbono amorfo para este material, pois ao contrário, haveria perda de massa relativa à sua queima o que seria observado em temperaturas menores que 400 °C (SHANOV et al., 2006). Além disso, a temperatura de

perda de massa máxima observada para a amostra foi de 610 °C, o que está de acordo com o descrito por SERP et al. (2003) para nanofibras de carbono, mostrando a sua elevada resistência térmica. Segundo Li et al. (2014), a decomposição de CH₄ para a formação NFC ocorre em 3 estágios: (I) período de indução (crescimento das nanoestruturas de carbono), no qual há um aumento na decomposição de CH₄; (II) estágio estacionário, em que a conversão do CH₄ é constante, e por fim (III) a desativação do catalisador. Este comportamento ficou evidente no teste de estabilidade realizado durante 24 horas de reação para o catalisador 15Ni5Nb/Al (Figura 44(b)), em que notou-se um aumento na seletividade para o H₂ durante as 6 primeiras horas de reação. Após esse período, a reação manteve-se estável até aproximadamente 16 horas, e em seguida houve uma pequena queda na seletividade para o H₂ seguido de um aumento na seletividade para o CH₄ (Figura 44(b)).

Entre os catalisadores promovidos com Nb, o catalisador com 10% foi o que apresentou menor seletividade para o H₂, 38% a 500 °C e 50% a 600 °C, provavelmente pela diluição das partículas de Ni⁰ devido ao elevado teor de Nb₂O₅. Além disso, observou-se através dos dados de RTP que o catalisador 15Ni10Nb/Al apresentou a maior parte das partículas de Ni em fraca interação com o suporte, favorecendo o processo de sinterização, fenômeno este indesejado, uma vez que pode afetar significativamente a atividade catalítica. É importante ressaltar também que este material foi o único que apresentou a formação de acetona a 600 °C, o que contribui para a formação de coque, além de reduzir a seletividade para o H₂. Notou-se ainda na Figura 43(g) um aumento significativo na seletividade para o CH₄ em relação ao demais catalisadores, mostrando que a adição de elevados teores de Nb afeta a decomposição catalítica do CH₄ mesmo em elevadas temperaturas.

Figura 43 - Seletividade para os produtos gasosos da reação para os catalisadores contendo níquel e promovidos com nióbia após 6 horas de reação

Quanto à taxa de formação de carbono (R_c), observou-se que os catalisadores promovidos com Nb apresentaram uma taxa superior se comparados aos catalisadores promovidos com Mg.

Porém, com o aumento no teor de Nb para 5 e 10% houve um decréscimo na taxa de formação de carbono comparado aos catalisadores com 1 e 2,5% de Nb, possivelmente pela maior sinterização das partículas de Ni⁰, devido à maior quantidade de espécies de Ni em

fraca interação com o suporte, como observado nos dados de RTP. Estes resultados corroboram com os estudos de Villacampa et al. (2003) em que os autores mostraram que com o aumento na temperatura há uma maior sinterização das espécies Ni^0 com a respectiva redução na formação de nanofibras de carbono.

6.4 Teste de estabilidade para os catalisadores promovidos com magnésio e nióbio

A fim de investigar a estabilidade dos catalisadores durante a reforma a vapor do ácido acético realizou-se um experimento durante 24 horas a 600 °C para os catalisadores 15Ni5Mg/Al e 15Ni5Nb/Al.

A Figura 44 mostra a seletividade para os gases H_2 , CO_2 , CO e CH_4 em $\text{mol } i_{\text{produ.}} / \text{mol}_{\text{conv.}} \text{CH}_3\text{COOH}$, onde i são os principais gases produzidos durante a reforma a vapor do ácido acético.

A conversão do ácido acético para o catalisador 15Ni5Mg/Al foi de 91% após 24 horas de reação a 600 °C. A taxa de deposição de coque foi de $0,23 \text{ g}_c \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, próximo ao teor de coque presente durante as 6 horas de reação para este catalisador. Isso mostra que o sistema permaneceu em equilíbrio durante todo tempo de operação e que o catalisador permaneceu relativamente estável durante o mesmo período, apresentando uma pequena desativação após 20 horas de reação. Essa desativação foi acompanhada pelo aumento na seletividade de CH_4 , o que pode ser explicado pela formação de reações secundárias como as reações de metanação (Equações 5(a) e 5(b)).

Visando uma maior compreensão do comportamento apresentado pelo catalisador 15Ni5Nb/Al, realizou-se um teste de estabilidade para este material durante 24 horas (Figura 44(b)). No entanto, assim como discutido anteriormente (Item 6.3) este material apresentou o mesmo comportamento do teste catalítico realizado durante 6 horas para o catalisador 15Ni5Nb/Al. Entretanto, após 16 horas de reação o catalisador apresentou uma redução na seletividade para o H_2 , com respectivo aumento na seletividade para o CH_4 . Além disso, houve um aumento na taxa de formação de carbono ($0,79 \text{ g}_c \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) comparado ao teste catalítico realizado durante 6 horas.

Figura 44 - Seletividade para os produtos gasosos da reação para o catalisador (a) 15Ni5Mg/Al e (b) 15Ni5Nb/Al a 600 °C após 24 horas de reação.

7 CONCLUSÃO

Entre os catalisadores contendo somente Ni suportado em γ -Al₂O₃ observou-se que o catalisador com 10% de Ni em massa apresentou baixa seletividade para o H₂, devido ao baixo teor da fase ativa (Ni⁰) necessária para a reforma a vapor do ácido acético. No entanto, o catalisador com 15% de Ni (15Ni/Al) foi o que apresentou melhor seletividade para o H₂, principalmente a 600 °C. Além disso, o material com 20% de Ni (20Ni/Al), apesar de ter a mesma seletividade para o H₂ a 500 °C, apresentou maior teor de coque entre os estudados, bem como menor dispersão metálica e maior tamanho médio de partícula.

Devido ao melhor desempenho do catalisador 15Ni/Al para reforma a vapor do ácido acético, adicionou-se em sua composição diferentes teores de Mg e Nb 1; 2,5; 5 e 10% como promotor catalítico visando melhorar sua atividade e seletividade para essa reação.

Através das análises de DRX observou-se que com o aumento da carga de Mg nos materiais os picos principais de difração da γ -Al₂O₃ deslocaram-se para menores ângulos de Bragg, devido à formação do espinélio MgAl₂O₄, sendo esse efeito mais evidente para os catalisadores 15Ni5Mg/Al e 15Ni10Mg/Al. É importante ressaltar que as análises de XAS mostraram que a adição de Mg não afetou o ambiente químico local do Ni nos catalisadores calcinados a 650 °C. Além disso, as análises de MET revelaram que o catalisador 15Ni/Al possui uma distribuição de partículas de Ni⁰ não homogêneas com tamanho médio de 15 nm, sendo que com a adição de 5% de Mg o tamanho médio das partículas diminuiu para 9,5 nm, mostrando que o Mg evita a sinterização das partículas de Ni⁰ na superfície da γ -Al₂O₃. Devido a esses fatores, observou-se que o catalisador 15Ni5Mg/Al mostrou-se mais seletivo para o H₂ entre os catalisadores promovidos com Mg, além de permanecer estável durante as 24 horas de operação.

Os dados de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura obtidos para os catalisadores promovidos com Nb revelaram que a adição deste promotor alterou a morfologia dos depósitos de carbono em relação aos demais catalisadores apresentados neste trabalho. Através das análises de TEM observou-se para estes materiais a formação de nanoestruturas de carbono, sendo que a presença dessas estruturas levou a uma maior seletividade para o H₂ principalmente para os catalisadores 15Ni1Nb/Al e 15Ni2,5Nb/Al, apesar do aumento na taxa de formação de carbono e no tamanho médio das partículas de Ni⁰. Atribuiu-se este comportamento a um aumento na capacidade de decomposição do CH₄ proveniente das reações de decomposição térmica e metanação do ácido acético, além da maior exposição das partículas de Ni⁰ com o crescimento dessas nanoestruturas.

Sendo assim, estes resultados mostraram que a adição de promotores catalíticos é fundamental e influencia diretamente na seletividade para o H_2 , seja pela redução do teor de carbono e do tamanho médio das partículas de Ni^0 como observado para os catalisadores de Mg, ou pela modificação da estrutura dos depósitos de carbono, como visto para os catalisadores de Nb.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 919-937, 2010.
- ADAMSON, K. A. Hydrogen from renewable resources-the hundred year commitment. **Energy Policy**, v. 32, n. 10, p. 1231-1242, 2004.
- AIELLO, R.; FISCUS, J. E.; LOYE, H. C. Z.; AMIRIDIS, M. D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration. **Applied Catalysis A: General**, v. 192, n. 2, p. 227-234, 2000.
- ALBERTON, A. L.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 123, n. 1, p. 257-264, 2007.
- ALCALÁ, R.; SHABAKER, W. J.; HUBER, W. G.; SANCHEZ-CASTILLO, A. M.; DUMESIC, A. J. Experimental and DFT studies of the conversion of ethanol and acetic acid on PtSn-based catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 6, p. 2074-2085, 2005.
- AL-FATISH, A. S. A.; IBRAHIM, A. A.; FAKEEHA, A. H.; SOLIMAN, M. A.; SIDDIQUI, M. R. H.; ABASAEED, A. E. Coke formation during CO₂ reforming of CH₄ over alumina-supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, n. 2, p. 150-155, 2009.
- AL-ABADLEH, H. A.; GRASSIAN, V. H. Oxide surfaces as environmental interfaces. **Surface Science Reports**, v. 52, n. 3, p. 63-161, 2003.
- ARAMENDÍA, M. A.; BENÍTEZ, J. A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J. M.; PORRAS, J. M.; RUIZ, J. R.; URBANOS, F. J. Synthesis and characterization of Pt/MgO catalysts and their use in n-hexane conversion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 225, n. 1, p. 137-143, 2003.
- ARISTIDES, C. B.; XENOPHON, E. V. Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 77-88, 2008.
- ALSTRUP, I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 109, n. 2, p. 241-251, 1988.
- AUPETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D.; CASANAVE, D.; UZIO, D. Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 233, n. 2, p. 464-477, 2005.
- ASENCIOS, Y. J. O.; RODELLA, C. R.; ASSAF, E. M. Oxidative reforming of model biogas over NiO-Y₂O₃-ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132-133, p. 1-12, 2013.

AVDEEVA, L. B.; RESHETENKO, T. V.; ISMAGILOV, Z. R.; LIKHOLOBOV, V. A. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon. **Applied Catalysis A: General**, v. 228, n. 1-2, p. 53-63, 2002.

AWADALLAH, A. E.; ABOUL-ENEIN, A. A.; ABOUL-GHEIT, A. K. Effect of progressive Co loading on commercial Co–Mo/Al₂O₃ catalyst for natural gas decomposition to CO_x-free hydrogen production and carbon nanotubes. **Energy Conversion and Management**, v. 77, n. 2, p. 143-151, 2014.

BAKER, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. **Carbon**, v. 27, n. 3, p. 315-323, 1988.

BALAT, H.; KIRTAY, E. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, p. 7416-7426, 2010.

BARROSO, M. N.; GALETTI, A. E.; ABELLO, M. C. Ni catalysts supported over MgAl₂O₄ modified with Pr for hydrogen production from ethanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 394, n.1-2, p. 124-131, 2011.

BARTHOLOMEW, C. H.; PANNELL, R. B. The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel. **Journal of Catalysis**, v. 65, n. 2, p. 390-401, 1980.

BARTHOLOMEW C. H.; BUTT, J. B. **Catalysts deactivation**: studies in surface science and catalysis. Amsterdam: Elsevier , 1991. 819 p.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range. **Applied Catalysis A: General**, v. 308, p. 182–193, 2006.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 3, p. 343-355, 2007.

BASILE, F.; BASINI, L.; AMORE, M.D.; FORNASARI, G.; GUARINONI, A.; MATTEUZZI, D.; DEL PIERO, G.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Ni/Mg/Al Anionic Clay Derived Catalysts for the Catalytic Partial Oxidation of Methane: Residence Time Dependence of the Reactivity Features. **Journal of Catalysis**, v. 173, n. 2, p. 247-256, 1998.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**: New York: Drexel University, 1997. 668 p.

BELL, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. **Science**, v. 299, p. 1688-1691, 2003.

BIMBELA, F.; OLIVA, M.; RUIZ, J.; GARCÍA, L.; ARAUZO, J. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids. **Journal of analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n.1-2, p. 112-120, 2007.

BOATENG, A. A.; HICKS, K. B.; VOGEL, K. P. Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum*) harvested at several stages of maturity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, n. 2, p. 55-64, 2006.

BONIVARDI, A. L.; BALTANÁS, M. A. Preparation of PdSiO₂ for methanol synthesis III. Exposed metal fraction and hydrogen solubility. **Journal of Catalysis**, v. 138, n. 2, p. 500-517, 1992.

BUFFONI, I. N.; POMPEO, F.; SANTORI, G. F.; NICHIO, N. N. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 13, p. 1656-1660, 2009.

BUI, V. N.; TOUSSAINT, G.; LAURENTI, D.; MIRODATOS, C.; GEANTET, C. Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed. **Catalysis Today**, v. 143, n. 1-2, p. 172-178, 2009.

BUNKER, G. **Introduction to XAFS: A practical guide to x-ray absorption fine structure spectroscopy**. Cambridge: University Press, 2010. 268 p.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 1999.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAIRNS, R. W.; OTT, E. X-Ray studies of the system nickel-oxygen-water. I. nickelous oxide and hydroxide. **Journal of American Chemical Society**, v. 55, n. 2, p. 527-533, 1933.

CARRERO, A.; CALLES, J. A.; VIZCAÍNO, A. J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu-Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 395-402, 2010.

CARVALHO, L. S.; MARTIN, A. R.; REYES, P.; OPORTUS, M.; ALBONOS, A.; VICENTINI, V.; RANGEL, M. C. Preparation and characterization of Ru/MgO Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming. **Catalysis today**, v. 142, n. 1-2, p. 52-60, 2009.

CANTRELL, K.; RO, K.; MAHAJAN, D.; ANJOM, M.; HUNT, P. G. Role of thermochemical conversion of livestock waste-to-energy treatments: obstacles and opportunities. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 26, p. 8918-8927, 2007.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Edusp, 1981. 377 p.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1956. 502 p.

CHEN, J.; LI, X.; LI, Y.; QIN, Y. Production of hydrogen and nanocarbon from direct decomposition of undiluted methane on high-nickel Ni-Cu-alumina catalysts. **Chemistry Letters**, v. 32, n. 5, p. 424-425, 2003.

CHENG, Z.; WU, Q.; LI, J.; ZHU, Q. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**, v. 30, n. 1-3, p. 147-155, 1996.

CHEN, L.; CHOONG, C. K. S.; ZHONG, Z.; HUANG, L.; WANG, Z.; LIN, J. Support and alloy effects on activity and product selectivity for ethanol steam reforming over supported nickel cobalt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16321-16332, 2012.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1056-1086, 2007.

CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. **Renewable Energy**, v. 42, p. 131-135, 2012.

CZEKAJ, I.; LOVIAT, F.; RAIMONDI, F.; WAMBACH, J. BIOLLAZ, S.; WOKAUN, A. Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). **Applied Catalysis A: General**, v. 329, n. 1, p. 68-79, 2007.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004.

DAS, B. R.; DASH, B.; TRIPATHY, B.C.; BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C. Production of η -alumina from waste aluminium dross. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 2, p. 252-258, 2007.

DAVIDIAN, T.; GUILHAUME, N.; DANIEL, C.; MIRODATOS, C. Continuous hydrogen production by sequential catalytic cracking of acetic acid Part I. Investigation of reaction conditions and application to two parallel reactors operated cyclically. **Applied Catalysis A: General**, v. 335, n. 1, p. 64-73, 2008.

DEMIRBAS, A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 7, p. 897-909, 2002.

DERMIBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 6, p. 591-597, 2007.

DEZANNEAU, G.; RUIZ, A.; ARBIOL, CERDÀ, J.; CORNET, A.; MORANTE, J. A. XPS and XANES study of Ti_{1-x}Nb_xO₂ nanopowders for gas sensing applications. **ECS**, 2012. Disponível em: < <http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2924.pdf> >. Acesso em: 30 de jun. de 2014.

DEROUANE, E. G.; JULLIEN-LARDO, V.; DAVIS, R. J.; BLOM, N.; HOJLUND-NIELSEN P. E. Aromatization of n-hexane by aluminium-stabilized magnesium oxide-

supported noble metal catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 75, n. 2, p. 1031-1042, 1993.

DIEUZEIDE, M. L.; JOBBAGY, M.; AMADEO, N. Glycerol steam reforming over Ni/ γ - Al_2O_3 catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) content. **Catalysis Today**, v. 213, p. 50-57, 2013.

DING, R-G.; YAN, Z-F. Characterization of the structure features of nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Fuel Chemistry Division Preprints**, v. 47, n. 1, p. 108-110, 2002.

DONG, W-S.; ROH, H-S.; JUN, K-W.; PARK, S-E.; OH, Y-S. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. **Applied Catalysis A: General**, v. 226, n. 1-2, p. 63-72, 2002.

DJAIDJA, A.; LIBS, S.; KIENNEMANN, A.; BARAMA, A. Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts. **Catalysis Today**, v. 113, n. 3-4, p. 194-200, 2006.

ECHEANDIA, S.; PAWELEC, B.; BARRIO, V. L.; ARIAS, P. L.; CAMBRA, J. F.; C. V. LORICERA, C.V.; FIERRO, J. L. G. Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al_2O_3 . An approach to O-removal from bio-oils. **Fuel**, v. 117, n. 1, p. 1061-1073, 2014.

ESPINAT, D.; DEXPERT, H.; FREUND, E.; MARTINO, G.; COUZI, M.; LESPADE, P. Characterization of the coke formed on reforming catalysts by laser Raman spectroscopy. **Applied Catalysis**, v. 16, n. 3, p. 343-354, 1985.

FAGHERAZZI, G.; BENEDETTI, A.; POLIZZI, S.; DI MARIO, A.; PINNA, F.; SIGNORETTO, M.; PERNICONE, N. Structural investigation on the stoichiometry of β -PdH_x in Pd/SiO₂ catalysts as a function of metal dispersion. **Catalysis Letters**, v. 32, n. 3-4, p. 293-303, 1995.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis today**, v. 75, n. 1-4, p. 145-155, 2002.

FU, Q.; WAGNER, T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. **Surface Science Reports**, v. 62, n. 11, p. 431-498, 2007.

FU, Q.; T. WAGNER, T.; OLLIGES, S.; CARSTANJEN, H. D. Metal-oxide interfacial reactions: Encapsulation of Pd on TiO₂ (110). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 2, p. 944-951, 2005.

FRANK, A. B. Carbon dioxide fluxes over a grazed prairie and seeded pasture in the Northern Great Plains. **Environmental Pollution**, v. 116, n. 3, p. 397-403, 2002.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Power Sources**, v. 87, n. 1-2, p. 28-38, 2000.

GALETTI, A. E.; M. F. GÓMEZ, M. F.; ARRÚA, L. A.; ABELLO, M. C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts: influence of Ce addition on carbon deposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, n. 1, p. 75-82, 2008.

GARCÍA-VARGAS, J. M.; VALVERDE, J. L.; LUCAS-CONSUEGRA, A.; GÓMEZ-MONEDERO, B.; SÁNCHEZ, P.; DORADO, F. Precursor influence and catalytic behaviour of Ni/CeO₂ and Ni/SiC catalysts for the tri-reforming process. **Applied Catalysis A: General** v. 431, p. 49-56, 2012.

GARCIA, L.; BENEDICTO, A.; ROMEU, E.; SALVADOR, M. L.; ARAUZO, J. M.; BILBAO, R. Hydrogen production by steam gasification of biomass using Ni–Al coprecipitated catalysts promoted with magnesium. **Energy & Fuel**, v. 16, n. 5, p. 1222-1230, 2002.

GARCIA, L.; FRENCH, R.; CZERNIK, S.; CHORNET, E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. **Applied Catalysis A: General**, v. 201, n. 2, p. 225-239, 2000.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: Jonh Wiley, 1996. 568 p.

GONDAL, M. A.; SALEH, T. A.; DRMOSH, Q. A. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using pulsed laser ablation in liquids and their optical characterization. **Applied Surface Science**, v. 16, n. 18, p. 6982-6986, 2012.

GONG, F.; YANG, Z.; HONG, C.; HUANG, W.; NING, S.; ZHANG, Z.; XU, Y.; LI, Q. Selective conversion of bio-oil to light olefins: Controlling catalytic cracking for maximum olefins. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 11, p. 9247–9254, 2011.

GUEVARA, J. C.; WANG, J. A.; CHEN, L. F.; VALENZUELA, M. A.; SALAS, P.; GARCÍA-RUIZ, A. Ni/Ce-MCM-41 mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition. **International of Journal Hydrogen Energy**, v. 35, n. 8, p. 3509-3521, 2010.

GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H.; CHAI D.; ZHENG, X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1-2, p. 75-82, 2004.

GUO, J.; LOU, H.; ZHENG, X. The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst. **Carbon**, v. 45, n. 6, p. 1314-1321, 2007.

GUIL-LÓPEZ, R.; LA PAROLA, V.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J. L. G. Evolution of the Ni-active centres into ex hydrotalcite oxide catalysts during the CO_x-free hydrogen production by methane decomposition. **International of Journal Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 7042-7055, 2012.

GURSAHANI, I. K.; ALCALA, R.; CORTRIGH, D. R.; DUMESIC, A. J. Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1-2, p. 369-392, 2001.

HADIAN, N.; REZAEI, M.; MOSAYEBI, Z.; MESHKANI, F. CO₂ reforming of methane over nickel catalysts supported on nanocrystalline MgAl₂O₄ with high surface area. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 2, p. 200-206, 2012.

HE, L.; BERNTSEN H.; ESTHER OCHOA-FERNÁNDEZ, E.; WALMSLEY, J. C.; BLEKKAN, E. A.; CHEN, D. Co–Ni catalysts derived from hydrotalcite-like materials for hydrogen production by ethanol steam reforming. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 3, p. 206-217, 2009.

HERACLEOUS, E.; LEE, A. F.; WILSON, K.; LEMONIDOU, A. A. Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies. **Journal of Catalysis**, v. 231, n. 1, p. 159-171, 2005.

HOFFER, T.; DOBOS, S.; GUCZI, L. Structure and methanol activation: niobia promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3-4, p. 435-446, 1993.

HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 144, n. 1-2, p. 111-120.

HU, C-W.; YAO, J.; YANG, H-Q.; CHEN, Y.; TIAN, A-M. On the inhomogeneity of low nickel loading methanation catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 166, n. 1, p. 1-7, 1997.

HU, R-R.; YAN, C-F.; ZHENG, X-X.; LIU, H.; ZHOU, Z-Y. Carbon deposition on Ni/ZrO–CeO₂ catalyst during steam reforming of acetic acid. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 6033-6038, 2013.

HU, Y. H.; RUCKENSTEIN, E. Binary MgO-based solid solution catalysts for methane conversion to syngas. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 44, n. 3, p. 423-453, 2002.

HU, X.; LU, G. Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p. 376-385, 2009.

HU, Z.; NAKAMURA, H.; KUNIMORI, K.; ASANO, H.; UCHIJIMA, T. Ethane hydrogenolysis and hydrogen chemisorption over niobia-promoted rhodium catalysts: A new phase by a strong rhodium-niobia interaction. **Journal of Catalysis**, v. 112, n. 2, p. 478-488, 1988.

HU, X.; ZHANG, L.; LU, G. Pruning of the surface species on Ni/Al₂O₃ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 427, p. 49–57, 2012.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

ITO, S-I; TOMISHIGE. Steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/SiO₂ catalysts: Effects of strong metal-oxide interaction (SMOI). **Catalysis Communications**, v. 12, n. 3, p. 157-160, 2010.

JANG, J.; OHA, J. H.; LIA, X. L. A novel synthesis of nanocapsules using identical polymer core/shell nanospheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 2872-2880, 2004.

JENG, S. L.; ZAINUDDIN, A. M.; SHARIFAH R. W. A.; HASLEND, H. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3084–3094, 2012.

JEHNG, L. M.; WACHS, L. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 37-55, 1990.

JI-YONG, L.; KYOUNG-HOON, C.; TAE-WON L.; TAK, H. Eco-efficiency of H₂ and fuel cell buses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 2, p. 1754-1769, 2011.

JI-LU, Z. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 30–35, 2007.

KOO, K. Y.; ROH, H-S.; SEO, Y. T.; SEO, D. J.; YOON, W. L.; PARK, S. B. A highly effective and stable nano-sized Ni/MgO–Al₂O₃ catalyst for gas to liquids (GTL) process. **International Journal of Hydrogen**, v. 33, n. 8, p. 2036-2043, 2008.

KOO, K. Y.; ROH, H-S.; SEO, Y. T.; SEO, D. J.; YOON, W. L.; PARK, S. B. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, n. 2, p. 183-190, 2008.

KIM, P.; KIM, Y.; KIM, H.; SONG, I. K.; YI, J. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, n.1-2, p. 157-166, 2004.

KONG, M.; FEI, J.; WANG, S.; LU, W.; ZHENG, X. Influence of supports on catalytic behavior of nickel catalysts in carbon dioxide reforming of toluene as a model compound of tar from biomass gasification. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2004-2008, 2011.

KURIHARA, L. K.; SUIB, S. L. Sol-Gel Synthesis of Ternary Metal Oxides. Synthesis and Characterization of MA₁Al₂O₄ (M = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr, and Ba) and Pb₂Al₂O₅. **Chemistry of materials**, v. 5, n. 1, p. 609-613, 1993.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-ray diffraction procedures**. New York: Wiley, New York, 1962. 491 p.

KUNIMORI, K.; SHINDO, H.; OYANAGI, H.; UCHIJIMA, T. Preparation of niobates of rhodium and nickel and their catalytic behaviors during calcination and reduction treatments. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3-4, p. 387-395, 1993.

LIGURAS, D. K.; KONDAKIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 4, p. 345-354, 2003.

LI, J.; LU, G.; LI, K.; WANG, W. Active Nb₂O₅ -supported nickel and nickel–copper catalysts for methane decomposition to hydrogen and filamentous carbon. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 221, n. 1-2, p. 105–112, 2004.

LI, Z.; HU, X.; LIJUN, Z.; GONGXUAN, L. Renewable hydrogen production by a mild temperature steam reforming of the model compound acetic acid derived from bio-oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 355, p. 123-133, 2012a.

LI, Z.; HU, X.; LIJUN, Z.; LIU, S.; GONGXUAN, L. Steam reforming of acetic acid over Ni/ZrO₂ catalysts: Effects of nickel loading and particle size on product distribution and coke formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 417–418, p. 281–289, 2012b.

LIU, Z. W.; JUN, K. W.; ROH, H.S.; PARK, S. E.; OH, Y.S.; Partial oxidation of methane over nickel catalysts supported on various aluminas. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 5, p. 735-741, 2002.

LU, Q.; LI, W.Z.; ZHU, X. F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 2009.

LU, Q.; XU-LAI, Y.; XI-FENG, Z. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 191–198, 2008.

MACKIE, J. C.; DOOLAN, K. R. High-temperature kinetics of thermal decomposition of acetic acid and its products. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 16, n. 5, p. 525-541, 2004.

MAURER, S. M.; KO, E. I. Structural and acidic characterization of Niobia Aerogels. **Journal of Catalysis**, v. 135, n. 1, p.125 -134, 1992.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 181-187, 2003.

MARQUEVICH, M.; CZERNIK, S.; CHORNET, E.; MONTANÉ. Hydrogen from Biomass: Steam Reforming of Model Compounds of Fast-Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 6, p. 1160-1166, 1999.

MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A.; SOARES, R. R.; NORONHA, F. B.; SCHMAL, M. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 449-458, 2003.

- MEIJERS, A. C. Q. M.; JONG, A. M.; VAN GRUIJTHUIJSEN L. M. P.; J. W. NIEMANTSVERDRIET, J. W. Preparation of zirconium oxide on silica and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, temperature programmed oxidation and infra-red spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 70, n. 1, p. 53-71, 1991.
- METZGER, J. O.; EISSEN, M. Concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development. Renewable raw materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, n. 6-7, p. 569-581, 2004.
- MICHIO I.; MARIA, S. H. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, n. 3, p. 221-232, 2003.
- MIGUEL, S. R.; SCELZA, O. A.; CASTRO, A. A. Characterization of γ -alumina doped with Li and K by infrared studies of CO adsorption and ^{27}Al -NMR. **Topics in Catalysis**, v. 1, n. 1 p. 87-94, 1994.
- MILBERG, H.; JUAN, A.; NORMA AMADEO, N.; IRIGOYENA, B. The influence of Mg on the C adsorption on Ni(1 0 0): A DFT study. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 315, n. 1, p. 171-177, 2010.
- MIZUNO, T.; MATSUMURA, Y.; NAKAJIMA, T.; MISHIMA, S. Effect of support on catalytic properties of Rh catalysts for steam reforming of 2-propanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, n. 1, p. 1393-1399, 2003.
- MONZÓN, A.; LATORRE, N.; UBIETO, T.; ROYO, C.; ROMEO, E.; VILLACAMPA, J.I.; DUSSAULT, L.; DUPIN, J.C.; GUIMON, C.; MONTIOUX, M. Improvement of activity and stability of Ni–Mg–Al catalysts by Cu addition during hydrogen production by catalytic decomposition of methane. **Catalysis Today**, v. 116, n. 3, p. 264-270, 2006.
- MORTENSENA, P. M.; GRUNWALDTA, J-D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1-2, p. 1-19, 2011.
- MOHANTY, P.; PATEL, M.; PANT, K. K. Hydrogen production from steam reforming of acetic acid over Cu–Zn supported calcium aluminate. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 558-565, 2012.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.
- MUJEEBUA, M. A.; ABDULLAHA, M. Z.; ABU-BAKAR, M. Z.; MOHAMAD, A. A.; MUHAD, R. M. N.; ABDULLAH, M. K. Combustion in porous media and its applications – A comprehensive survey. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2287-2312, 2009.
- MURADOV, N. How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission. **International of Journal Hydrogen Energy**, v. 18, n. 3, p. 211-215, 1993.
- MURPHY, S. T.; UBERUAGA, B. P.; BALL, J. B.; CLEAVE, A. R.; SICKAFUS, K. E.;

SMITH, R.; GRIMES, R. W. Cation diffusion in magnesium aluminate spinel. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 1, p. 1-8, 2009.

NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3238-3247, 2007.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobum Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Review**, v. 99, n. 1, p. 3603-3624, 1999.

LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. **Applied Catalysis A: General**, v. 290, n. 1-2, p. 200-211, 2005.

LIANG, C.; DAI, S.; GUIOCHON, G. A. Graphitized-carbon monolithic column. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 18, p. 4904-4912, 2003.

LISBOA, J. S.; SANTOS, D. C. R. M.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 101, n. 1, p. 15-21, 2005.

PEREIRA, R. F. **Sumário Mineral**, Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério de Minas e Energia. 2010. Disponível em:
<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5481> . Acesso em: 31 mar. 2014.

RAVEL, B.; NEWVILLE, M. Athena, artemis, hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 1, p. 537-541, 2005.

RAJ, N. T.; INIYAN, S.; GOIC, R. A review of renewable energy based cogeneration technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3640-3648, 2011.

RESHETENKO, T.V.; AVDEEVA, L.B.; ISMAGILOV, Z.T.; CHUVILIN, A.L.; USHAKOV, V. A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 247, n. 1, p. 51-63, 2003.

RIOCHE, C.; KULKARNI, S.; MEUNIER, F. C.; BREEN, J. P.; BURCH, R. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, n. 1-2, p. 130-139, 2005.

RICHARDSON, J. T.; LEI, M.; TURK, B.; FOSTER, K.; TWIGG, M. V. Reduction of model steam reforming catalysts : NiO/ α -Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 110, n. 1, p. 217-237, 1994.

RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. A. A influência do teor de bicarbonato de amônio na estrutura porosa das aluminas. **Química Nova**, v. 16, n. 1, p. 10-14, 1992.

ROELOFSEN, J. N.; PETERSON, R. C.; RAUDSEPP, M. Structural variation in nickel aluminate spinel (NiAl_2O_4). **American Mineralogist**, v. 77, n. 1, p. 522-528, 1992.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO_2 reforming. **Advances in Catalysis**, v. 47, n. 1, p. 65-139, 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. **Catalytic steam reforming**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 117 p.

ROSTRUP-NIELSEN, J.; TRIMM, D. L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 48, n. 1-3, p. 155-165, 1977.

RUCKENSTEIN, E.; PULVERMACHER, B. Growth kinetics and the size distributions of supported metal crystallites. **Journal of Catalysis**, v. 29, n. 2, p. 224-245, 1973.

PAULIS, M.; MARTÍN, M.; SORIA, D. B.; DÍAZ, A.; ODRIOZOLA, J.; MONTES, M. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 180, n. 1-2, p. 411-420, 1999.

PARK, C.; KEANE, M. A. Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 386-399, 2004.

SALAGRE, P.; FIERRO, J. L. G.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Characterization of nickel species on several γ -alumina supported nickel samples. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 106, n. 1-2, p. 125-134, 1996.

SALEHI, E.; AZAD, F.S.; HARDING, T.; ABEDI, J. Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Effect of addition of promoter and preparation procedure. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 12, p. 2203-2210, 2011.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over $\text{Ni}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Zr}$ and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10-11, p. 1462-1471, 2007.

SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 111, n. 1-2, p. 103-110, 2006.

SEHESTED, J.; GELTEN, J. A. P.; HELVEG, S. Sintering of nickel catalysts: effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions and dopants. **Applied Catalysis A: General**, v. 309, n. 2, p. 237-246, 2006.

SERRA, M.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Study of preparation conditions of NiO-MgO systems to control the morphology and particle size of the NiO phase. **Solid State Ionics**, v. 134, n. 3-4, p. 229-239, 2000.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 2, p. 337-358, 2003.

SILVA, A. C.; CEPERA, R.; PEREIRA, M. C.; LIMA, D. Q.; FABRIS, J. D.; OLIVEIRA, L. C. A. Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 237-244, 2011.

SILVA A. C.; PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; MURAD, E. An unusually thermally stable magnetite from a niobium mine in Brazil. **Clay Minerals**, v. 47, n. 1, p. 69-79, 2012.

SIMS, R. E. H.; TAYLOR, M.; SADDLER, J. N. **From 1st- to 2nd-generation biofuel technologies**. Paris: International Energy Agency, 2008. 119 p.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIERROTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 603-619, 1985.

SNEL, R. Olefins from syngas. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 29, n. 4, p. 361-445, 1987.

SOLYMOSI, F. Importance of the electric properties of supports in the carrier effect. **Catalysis Reviews: Science and Engennering**, v. 1, n. 1, p. 233, 1967.

SU-PING, Z. Study of Hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass. **Energy Sources**, v. 25, n. 1, p. 57-65, 2003.

SCHOUTEN, F. C.; KALEVELD, E. W.; BOOTSMA, G. A. AES-LEED-Ellipsometry study of the kinetics of the interaction of methane with Ni(110). **Surface Science**, v. 63, n. 1, p. 460-474, 1977.

SHANOV, V.; YUN, Y.; SCHULZ, M. J. Synthesis and characterization of carbon nanotube materials (review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 41, n. 4, p.377-390, 2006.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂. **Journal of American Chemistry Society**, v. 100, n. 1, p. 170-175, 1978.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis today**, v. 78, n. 1-4, p. 65-77, 2003.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 133, n. 2, p. 191-218, 1995.

TAKANABE, K.; AIKA, K-I.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Catalyst deactivation during steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 120, n. 1-2, p.133-137, 2006.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GIUDICI, R. Deactivation of steam reforming catalysts by sintering: experiments and simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 15-16, p. 3609-3618, 1999.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 233-238, 1997.

TOEBES, M. L.; BITTER, J. H.; DILLEN, A. J. V.; JONG, K. P. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers. **Catalysis Today**, v. 76, n. 1, p. 33-42, 2002.

VAGIA, E. CH.; LEMONIDOU, A. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 2, p. 212-223, 2007.

VAGIA, E. CH.; LEMONIDOU, A. A. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, n. 1, p. 111-121, 2008.

VILLACAMPA, J. I.; ROYO, C.; ROMEO, E.; MONTOYA, J. A.; DEL ANGEL P. MONZÓN, A. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts: reaction and regeneration studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, n. 2, p. 363-383, 2003.

XU, D.; W. LI.; DUAN, H.; GE: H.; XU. H. Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru. **Catalysis Letters**, v. 102, n. 3-4, p. 229-235, 2005.

XU, J. M.; ZHANG, X. B.; LI, Y.; TAO, X. Y.; CHEN, F.; LI, T.; BAO, Y.; H. J. GEISE, H. J. Preparation of Mg_{1-x}Fe_xMoO₄ catalyst and its application to grow MWNTs with high efficiency. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 10, p. 1807-1811, 2004.

XU, L.; ZHAO, H.; SONG, H.; CHOU, L. Ordered mesoporous alumina supported nickel based catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 9, p. 7497-7511, 2012.

WANG, J.; CHERNAVSKII, P. A.; WANG, Y.; KHODAKOV, A. Y. Influence of the support and promotion on the structure and catalytic performance of copper–cobalt catalysts for carbon monoxide hydrogenation. **Fuel**, v. 103, n. 1, p. 1111-1122, 2013.

WANG, D.; MONTANÉ, D.; CHORNET, E. Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 143, n. 2, p. 245-270, 1996.

WANG, S.; LI, X.; ZHANG, F.; CAI, Q.; WANG, Y.; LUO, Z. Bio-oil catalytic reforming without steam addition: Application to hydrogen production and studies on its mechanism. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 16038-16047, 2013.

WANG, S.; ZHANG, F.; CAI, Q.; LI, X.; ZHU, L.; WANG, Q.; LUO, Z. Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen production over coal ash supported Ni catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 5, p. 2018-2025, 2014.

WALDNER, K. F.; LAINE, R. M.; DHUMRONGVARAPORN, S.; TAYANIPHAN, S.; NARAYANAN, R. Synthesis of a Double Alkoxide Precursor to Spinel (MgAl_2O_4) Directly from $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO , and Triethanolamine and Its Pyrolytic Transformation to Spinel. **Chemistry of materials**, v. 8, n. 1, p. 2850-2857, 1996.

WU, M.; HERCULES, J. J. Studies of supported nickel catalysts by x-ray photoelectron and ion scattering spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 15 p. 2003 – 2008, 1979.

YANG, S. I.; WU, M. S.; WU, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part i: pyrolysis characteristics and products. **Energy**, v. 66, n. 1, p. 162-171, 2014.

ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO_2 reforming of CH_4 . **Applied Catalysis A: General**, v. 339, n. 2, p.121-129, 2009.

ZHANG, L.; WANG, X.; TAN, B.; OZKAN, U. S. Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni- Al_2O_3 catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 297, n. 1, p. 26-34, 2009.

ZHANG, Z. L.; VERYKIOS, X. E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, v. 21, n. 2-3, p. 589-595, 1994.

ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; WAN, L.; XUE, M.; DUAN, Y.; LIU X. Effect of magnesium addition on catalytic performance of $\text{PtSnK}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for isobutane dehydrogenation. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p.1632-1638, 2011.

ZHAO, A.; YING, W.; ZHANG, H.; MA, H.; FANG, D. Ni- Al_2O_3 catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation. **Catalysis Communications**, v. 17, n. 1, p. 34-38, 2012.

ZHAO, Q.; LI, Y.; ZHOU, X.; JIANG, T.; LI, C.; YIN, H. Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by the pyrolysis of ethanol on Fe/MCM-41 mesoporous molecular sieves. **Superlattices and Microstructures**, v. 47, n. 3, p. 432-441, 2010.

ZHIKUN, L.; XUN, H.; LIJUN Z.; GONGXUAN, LU. Renewable hydrogen production by a mild-temperature steam reforming of the model compound acetic acid derived from bio-oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 355, n. 1, p. 123-133, 2012.

ZOU, X.; WANG, X.; LI, L.; SHEN, K.; LU, X.; DING, W. Development of highly effective supported nickel catalysts for pre-reforming of liquefied petroleum gas under low steam to carbon molar ratios. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 32, p. 12191-12200, 2010.