**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
FERNANDO GEORGETTI**

**Síntese de compostos tipo hidrotalcita Ni/Mg/Al e Co/Mg/Al como precursores na
formação de óxidos mistos e suas aplicações na reforma a vapor do acetol**

**SÃO CARLOS
2018**

FERNANDO GEORGETTI

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

**Síntese de compostos tipo hidrotalcita Ni/Mg/Al e Co/Mg/Al como precursores na
formação de óxidos mistos e suas aplicações na reforma a vapor do acetol**

Dissertação apresentada ao programa de pós-
graduação em físico química do Instituto de Química
de São Carlos para a obtenção do título de mestre
em Química, área de concentração em físico química

Orientador(a): Prof.^a Dra. Elisabete M. Assaf

SÃO CARLOS

2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais que sempre estiveram comigo em todos os momentos, pelo amor e carinho, e pelo ensinamento de valores que levarei para toda a vida. A amigos maravilhosos com os quais sempre pude contar e que fazer a vida mais feliz.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado luz e sabedoria na escrita da dissertação de durante todo o mestrado.

À toda minha família pelo apoio em todos os momentos.

À Professora Elisabete, pela paciência, compreensão e conhecimento que foram fundamentais para meu crescimento.

À Alessandra que sempre me ajudou em todos os momentos e pelas análises realizadas.

Aos Professores do IQSC, que contribuíram para minha formação como químico.

Aos amigos de Laboratório Débora, Fran, Cordeiro, Vivian, Thaisa, Gabi, pelos momentos de ajuda e de companheirismo.

Ao Marcelo, Marcio e Paulo, funcionários do Instituto, pelas análises realizadas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

A utilização de combustíveis fósseis é um problema a ser contornado, visto que sua utilização gera problemas ambientais tais como o aumento do efeito estufa. Como combustível alternativo, ganha destaque o hidrogênio, o qual pode ser utilizado em células à combustível, gerando energia sem emissão de gases poluentes. Uma forma de produção de hidrogênio é a partir da reforma a vapor do bio-óleo, proveniente da pirólise da biomassa. Devido à complexidade do bio-óleo, compostos modelo, presentes em maior quantidade, como o ácido acético e acetol vêm sendo estudados individualmente. Neste trabalho, estudou-se a reação de reforma a vapor do acetol para obtenção de H_2 utilizando-se catalisadores baseados em Ni^0 e Co^0 derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também chamados de compostos do tipo hidrotalcita. Os (HDLs), foram sintetizados pelo método de coprecipitação. Análises de difração de raios X (DRX) mostraram a formação dos HDLs e diferentes teores de Al^{3+} nas lamelas, assim como a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) indicou que os catalisadores derivados de HDLs calcinados a $750^\circ C$ possuem quantidades reais de metais ativos próximas aos valores nominais e que possuem diferentes teores de Mg^{2+} e Al^{3+} . As análises de TPR- H_2 mostraram que a redução do Ni^{2+} e Co^{2+} ocorrem em altas temperaturas, devido a formação de soluções sólidas $MgNiO_2$ e $MgCoO_2$, além fases espinélio. Nos ensaios catalíticos, catalisadores baseados em Ni^0 se mostraram mais seletivos para H_2 enquanto que os baseados em Co^0 foram mais seletivos para compostos líquidos como acetona. Ainda, observou-se a tendência de maior seletividade para H_2 quanto maior o teor de Mg^{2+} no catalisador. Para os catalisadores derivados de HDLs calcinados a $600^\circ C$, as caracterizações mostraram resultados semelhantes aos calcinados a $750^\circ C$, evidenciando a difícil redutibilidade dos óxidos derivados de HDLs. Para estas amostras, também se observou a tendência maiores teores de Mg^{2+} nos catalisadores facilitam a conversão a H_2 na reforma a vapor do acetol, o que pode estar associado a basicidade do material, que foi quantificada através da dessorção à temperatura programada com CO_2 (TPD- CO_2).

ABSTRACT

The use of fossil fuels is a problem to be circumvented, since its use generates environmental problems such as the increase of the greenhouse effect. As an alternative fuel, hydrogen is highlighted, which can be used in fuel cells, generating energy without the emission of polluting gases. One form of hydrogen production is from the steam reforming of the bio-oil, from the pyrolysis of the biomass. Due to the complexity of the bio-oil, model compounds, present in greater quantity, such as acetic acid and acetol have been studied individually. In this work, the reaction of steam reforming of the acetol to obtain H_2 was carried out using catalysts based on Ni^0 and Co^0 derived from lamellar double hydroxides (HDLs), also called hydrotalcite like compounds. HDLs were synthesized by the coprecipitation method. X-ray diffraction (XRD) analysis showed the formation of HDLs and different Al^{3+} contents in the lamellae, as well as the Fourier transform infrared spectroscopy technique. X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS) has indicated that the catalysts derived from HDLs calcined at $750^\circ C$ have real amounts of active metals close to the nominal values and that have different levels of Mg^{2+} and Al^{3+} . The TPR- H_2 analysis showed that the reduction of Ni^{2+} and Co^{2+} occurs at high temperatures due to the formation of solid solutions $MgNiO_2$, $MgCoO_2$, and spinel phases. In the catalytic tests, Ni^{2+} based catalysts were more selective for H_2 , while Co^0 based catalysts were more selective for liquid compounds such as acetone. Also, the tendency of greater selectivity for H_2 was observed when the Mg^{2+} content in the catalyst was higher. For the catalysts derived from HDL's calcined at $600^\circ C$, the characterizations showed results similar to those calcined at $750^\circ C$, evidencing the difficult reducibility of oxides derived from HDL's. For these catalysts, it was also observed that higher Mg^{2+} contents facilitate the conversion to H_2 in the steam reforming of the acetol, which may be associated with the basicity of the material, which was quantified by means of programmed thermodesorption of CO_2 (TPD- CO_2).

Sumário

1	Introdução	9
2	Revisão bibliográfica	14
2.1	Hidrotalcitas e óxidos derivados.....	14
2.2	Reforma a vapor do acetol	18
3	Objetivos.....	22
4	Parte experimental	23
4.1	Reagentes e gases utilizados	23
4.2	Preparação dos precursores e catalisadores.....	23
4.3	Caracterizações	25
4.3.1	Redução a temperatura programada (RTP-H ₂)	26
4.3.2	Difração de raios X (DRX).....	27
4.3.3	Análise Termogravimétrica (ATG) e termogravimetria derivada (DTG) ..	29
4.3.4	Fisissorção de nitrogênio (BET)	30
4.3.5	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)	31
4.3.6	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	32
4.3.7	Área metálica (TPD-H ₂)	33
4.3.8	Dessorção a temperatura programada com CO ₂	34
4.3.9	Espectroscopia Raman	34
4.4	Ensaio catalítico	35
5	Resultados e discussão.....	37
5.1	Hidróxidos duplos lamelares.....	37
5.1.1	Difração de raios X (DRX).....	37
5.1.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	39
5.1.3	Análise termogravimétrica (ATG)	40
5.1.4	Teste de efeito memória	41
5.2	Catalisadores derivados de HDLs calcinados a 750°C	43
5.2.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)	43
5.2.2	Fisissorção de N ₂ (BET).....	44
5.2.3	Difração de raios X (DRX).....	44
5.2.4	Redução a temperatura programada (RTP- H ₂)	46
5.2.5	Ensaio catalítico	47
5.3	catalisadores calcinados a 600°C	52

5.3.1	Fisissorção de N ₂ (BET)	53
5.3.2	Difração de raios X (DRX).....	53
5.3.3	Redução a temperatura programada (RTP-H ₂)	55
5.3.4	Ensaio catalítico	55
Conclusões		61
Referências		62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de uma célula a combustível de H_2/O_2	9
Figura 2. Esquema de separação dos componentes da biomassa.	10
Figura 3. Componentes extraídos a partir das ligninas.....	11
Figura 4. Fórmula estrutural do acetol.	12
Figura 5. Estrutura de um HDL de politipo 3R.	15
Figura 6. Diferentes politipos para os HDLs.	16
Figura 7. Etapas de preparação dos HDLs: Precipitação do HDL, filtração e lavagem do precipitado; sólido após filtração e lavagem.	25
Figura 8. Equipamento utilizado na análise de RTP- H_2	27
Figura 9. Equipamento de ATG da METTLER TOLEDO utilizado nas análises.	29
Figura 10. Equipamento utilizado na análise de área superficial específica.	31
Figura 11. Equipamento utilizado na análise de EDX.	32
Figura 12. Equipamento utilizado nas análises de IR dos HDLs.	33
Figura 13. Esquema do sistema catalítico. Os componentes da linha de reação são mostrados: Linha de gás; Controlador com as válvulas dos gases utilizados na redução; Forno; Condensador; Cromatógrafo e Computador.....	35
Figura 14. Cromatógrafo utilizado nas análises dos produtos líquidos.	36
Figura 15. Difratoograma dos HDLs: (a) - NMA0,2, (b) - NMA0,27, (c) - NMA0,33, (d) - CMA0,2, (e) - CMA0,27, (f) - CMA0,33.....	38
Figura 16. Variação do volume da célula unitária para HDLs com relação a X: (a) contendo níquel e (b) contendo cobalto.....	39
Figura 17. Espectros no infravermelho para HDLS contendo níquel (a) e cobalto (b).....	40
Figura 18. Perfis de ATG e DTG dos HDLs. (a)- NMA0,2, (b) - NMA0,27, (c) - NMA0,33, (d) - CMA0,2, (e) - CMA0,27, (f) - CMA0,33.....	41

Figura 19. Padrões de difração de raios X do precursor Co/Mg/Al e Ni/Mg/Al; do calcinado resultante da desintegração destes precursores a 450° e dos calcinados submetidos ao efeito memória em carbonato de sódio e água: (a) Co/Mg/Al (b) e Ni/Mg/Al.	42
Figura 20. Espectros Raman à temperatura ambiente dos HDIs: (I)-(a) HDL-Co/Mg/Al; (b) HDL obtido na solução de carbonato ; (c) HDL obtida na água; (II) - (d) HDL- Ni/Mg/Al; (e) HDL obtido na solução de carbonato ; (f) HDL obtido na água.	43
Figura 21. Difratograma dos óxidos mistos: (a) - NMA750c0,2, (b) - NMA750c0,27, (c) - NMA750c0,33, (d) - CMA750c0,2, (e) - CMA750c0,27, (f) - CMA750c0,33.....	45
Figura 22. Comparação entre o difratograma do MgO puro e: (a) - NMA750c0,2 e (b) CMA750c0,2.	46
Figura 23. Perfil de redução a temperatura programada dos óxidos mistos: (a) - NMA750c0,2, (b) - NMA750c0,27, (c) - NMA750c0,33, (d) - CMA750c0,2, (e) - CMA750c0,27, (f) - CMA750c0,33.	47
Figura 24. Mecanismo proposto para a Reforma a vapor do acetol.	48
Figura 25. Formação de líquidos totais em mL (quatro líquidos principais): (a) - catalisadores à base de Ni ⁰ , (b) - catalisadores à base de Co ⁰	51
Figura 26. Seletividade para produtos gasosos versus tempo de reação: (a) - NMA750c0,2, (b) - NMA750c0,27, (c) - NMA750c0,33, (d) - CMA750c0,2, (e) - CMA750c0,27, (f) - CMAc0,330,33.	52
Figura 27. Difratograma dos óxidos mistos: (a) NMA600c0,2, (b) NMA600c0,27, (c) NMA600c0,33, (d) CMA600c0,2, (e) CMA600c0,27, (f) CMA600c0,33.....	54
Figura 28. Perfil de redução a temperatura programada dos óxidos mistos: (a) NMA600c0,2, (b) NMA600c0,27, (c) NMA600c0,33, (d) CMA600c0,2, (e) CMA600c0,27, (f) CMA600c0,33.....	55

Figura 29. Formação de líquidos totais em mL (quatro líquidos principais). ...	57
Figura 30. Mecanismo proposto para a Reforma a vapor do acetol.	58
Figura 31. Seletividade para produtos gasosos versus tempo de reação para o catalisador NMA600c0,2.	60
Figura 32. Seletividade para produtos gasosos versus tempo de reação para o catalisador NMA600c0,27.	60
Figura 33. Seletividade para produtos gasosos versus tempo de reação para o catalisador NMA600c0,33.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas argilas ânionicas naturais e seus politipos.	16
Tabela 2. Reagentes e gases utilizados.	23
Tabela 3. Massas dos reagentes na coprecipitação.	24
Tabela 4. Parâmetros de rede da célula hexagonal e politipos dos HDLs (erro associado de $\pm 0,005 \text{ \AA}$).	38
Tabela 5. Composição dos catalisadores.	44
Tabela 6. Área específica dos catalisadores.	44
Tabela 7. Seletividade para produtos gasosos (mol prod./mol conv.).	50
Tabela 8. Conversão, grau de redução e quantidade de carbono formado.	50
Tabela 9. Quantidade de produtos líquidos formados ($\times 10^{-4}$ mol).	50
Tabela 10. Área específica dos catalisadores.	53
Tabela 11. Seletividade para produtos gasosos (mol prod./mol conv.).	56
Tabela 12. Conversão, grau de redução e quantidade de carbono formado.	56
Tabela 13. Quantidade de produtos líquidos formados ($\times 10^{-4}$ mol).	56
Tabela 14. Área metálica e TPD-CO ₂	59

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é a mais utilizada fonte de insumos e energia para a sociedade, porém poderá ser totalmente exaurida ainda nas próximas décadas. Assim, faz-se necessária a busca de substitutos ao petróleo como matérias-primas para a indústria química e também como fonte de combustíveis (HOLLADAY et al., 2009). O hidrogênio é uma alternativa aos combustíveis fósseis. Quando ele é obtido a partir de fontes renováveis, como biomassa, tem-se o hidrogênio verde, ou *Green hydrogen*, em oposição ao hidrogênio preto, ou *Black hydrogen*, que é de origem fóssil. O hidrogênio possui uma quantidade de energia por unidade de massa igual a $120,7 \text{ kJ.g}^{-1}$. Essa quantidade é maior do que qualquer outro combustível conhecido e, em particular, é cerca de três vezes maior que a do petróleo. O hidrogênio verde poderia ser utilizado em aplicações como as células a combustível, para geração de energia renovável, não poluente e eficiente (LINARDI, 2010).

Nas células a combustível ocorre a eletrólise invertida, ou seja, a reação de H_2 com O_2 , formando água e gerando corrente elétrica. As células a combustível possuem alta eficiência (25% a mais que os motores a combustão interna) e não produzem poluentes quando se utiliza o H_2 puro como combustível. A energia elétrica gerada por uma célula a combustível pode ser aplicada em fontes móveis, como veículos automotivos, e em fontes estacionárias, como indústrias e residências, devido a sua eficiência e flexibilidade energética (HOLLADAY et al., 2009; LUCREDIO, 2007). A Figura 1 mostra o esquema de funcionamento de uma célula a combustível de H_2/O_2 .

Figura 1. Esquema de uma célula a combustível de H_2/O_2 .

Fonte: VILLULLAS; TICIANELLI, EDSON A. E GONZÁLEZ, 2002.

Os principais processos para produção de hidrogênio incluem as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos e álcoois. Entre os hidrocarbonetos encontram-se a nafta, subproduto do refino do petróleo, e o metano, principal componente do gás natural e responsável pela maior parte do hidrogênio produzido atualmente. Entre os álcoois estão o metanol, o etanol e, recentemente, o glicerol (AVASTHI; REDDY; PATEL, 2013).

Um processo promissor dentre as tecnologias que utilizam matérias-primas renováveis é a reforma a vapor do bio-óleo, proveniente da biomassa, uma vez que, o Brasil é um dos maiores produtores de biomassa do mundo. Para a obtenção dos componentes da biomassa, é necessária sua separação. Devem ser separados os frutos, as sementes, as folhagens e as cascas, extraídos os óleos vegetais, essenciais e carboidratos não estruturais. O lenho, resultante do processo de separação tem como composição 20 a 25% de hemicelulose, 25 a 30% de lignina e 45 a 55% de celulose. Os componentes do lenho, por sua vez, podem ser separados por meio de processos químicos (GONÇALVES et al., 2001). A Figura 2 apresenta de forma esquemática o processo de separação da biomassa em seus componentes básicos.

Figura 2. Esquema de separação dos componentes da biomassa.

Fonte: GONÇALVES et al., 2001.

A lignina separada pode ser submetida a processos físicos e químicos diversos, e, assim, diversos produtos podem ser obtidos. Na Figura 3, mostra os diversos compostos que podem ser obtidos através das ligninas provenientes de biomassa, de acordo com os métodos químicos e físicos empregados.

Figura 3. Componentes extraídos a partir das ligninas.

Fonte: GONÇALVES et al., 2001.

Dentre os processos, encontra-se a pirólise. Neste processo, a biomassa é submetida a um aquecimento na ausência total ou parcial de agentes oxidantes. A pirólise pode ser lenta, rápida ou *flash*. A pirólise lenta tem como objetivo a produção de materiais sólidos, enquanto a pirólise rápida e/ou *flash* visa à obtenção de produtos líquidos (ESTEVES et al., 2014; GONÇALVES et al., 2001).

A partir de processos de pirólise rápida, cerca de 20% a 30% é formado de água e uma grande variedade de compostos orgânicos como ácidos, aldeídos, açúcares, derivados de carboidratos, compostos fenólicos, aromáticos e dentre outros são formados em uma mistura denominada bio-óleo. A composição do bio-óleo varia significativamente com o tipo de biomassa e com as condições da pirólise (CZERNIK et al., 2002). O bio-óleo tem potencial para ser utilizado como biocombustível e para obtenção de outras moléculas, como o H_2 . (DUBEY; VAIDYA, 2012).

O bio-óleo contém uma fração solúvel (aquosa) e outra insolúvel (fase orgânica) em água. Para auxiliar o processo de separação destas frações, água pode ser adicionada ao bio-óleo. A fração aquosa pode ser utilizada para a produção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor, enquanto a fração orgânica pode ser convertida em produtos químicos e aditivos (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013).

Para viabilizar o processo de produção de H_2 a partir da reação de reforma a vapor do bio-óleo é fundamental conhecer as variáveis de operação, bem como os sítios catalíticos necessários para se atingir alta conversão e seletividade para hidrogênio a um custo energético

factível. No entanto, um estudo para produção de hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo, utilizando reações de reforma a vapor, seria muito complexo, devido à grande variedade de compostos químicos presentes, e à laboriosa investigação da reação de todos esses constituintes (MARQUEVICH et al., 1999). Assim, a utilização de compostos que estão majoritariamente presentes na fração aquosa do bio-óleo, chamados de compostos modelo ou moléculas modelo, tem sido de grande valia para a compreensão do processo e elucidação de comportamentos (KECHAGIOPOULOS et al., 2009).

O ácido acético, um dos principais componentes da classe dos ácidos orgânicos presentes na mistura, e o acetol (hidroxiacetona ou 1-hidroxi-2-propanona), o principal constituinte cetônico da fração aquosa independentemente da biomassa de origem, são considerados moléculas modelo do bio-óleo e, por isso, vem recebendo atenção dos pesquisadores. Outros compostos modelos incluem m-cresol, éter benzílico, açúcares e fenol (RAMOS et al., 2007). Em particular, a literatura envolvendo a reforma a vapor do acetol é escassa, o que justifica o estudo deste sistema. (DUBEY; VAIDYA, 2012; RAMOS et al., 2007). A estrutura do acetol (Figura 4) é constituída por composto por três carbonos, dois oxigênios e seis hidrogênios, contando com um grupo carbonila e um grupo hidroxila.

Figura 4. Fórmula estrutural do acetol.

Fonte: MOHAMAD; AWANG; YUNUS, 2011.

A equação química para produção de H_2 a partir da reforma a vapor do acetol mostra que esta reação é atrativa, visto que um elevado número de mols de H_2 é formado a partir de apenas um mol de acetol. Esta e outras reações serão melhores detalhadas em sessão posterior. A reação de reforma a vapor do acetol é representada pela Reação 1.

Nesta reação, subprodutos gasosos podem ser formados paralelamente ao H_2 e CO_2 , como CO , CH_4 , C_2H_4 , assim como produtos líquidos tal como CH_3COH . Por isso, é importante a escolha de materiais catalíticos que minimizem a produção desses compostos e apresentem boa atividade e seletividade frente à formação de H_2 (VISPUTE; HUBER, 2009).

Catalisadores baseados em Ni^0 têm sido amplamente utilizados em diversas reações de reforma devido à sua boa atividade e baixo custo. Sabe-se que espécies de Ni^0 promovem a quebra das ligações O-H, C-C e são os sítios ativos nas reações entre os fragmentos orgânicos e o grupo OH da água. Já os catalisadores baseados em cobalto possuem capacidade hidrogenante e desidrogenante (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007). A alumina ($\gamma-Al_2O_3$) é um suporte utilizado em reações de reforma devido à sua elevada área específica e baixo custo. No entanto, sabe-se que a acidez inerente à alumina pode desfavorecer o rendimento de determinadas reações. Pode-se citar o caso da reforma a vapor do etanol, no qual uma elevada acidez pode favorecer a desativação do catalisador, por meio da alta conversão em carbono. Nesta reação os sítios ácidos levam à desidratação do etanol a eteno, um dos precursores do carbono, que por sua vez deposita-se na superfície do catalisador, impedindo que a reação de interesse se processe (ALBERTON et al., 2007). O uso de aditivos/promotores alcalinos como K_2O , MgO e CaO tem sido sugerido como alternativa para neutralizar sítios ácidos e/ou aumentar a basicidade do suporte. Além disso, o uso de aditivos básicos também facilita a interação do oxigênio com espécies de carbono adsorvidas, acelerando sua oxidação do carbono a CO (VIZCAÏNO et al., 2008).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) têm sido utilizados há décadas como precursores de catalisadores em diversas reações na indústria e pesquisa. Algumas propriedades dos seus óxidos derivados como basicidade, alta área superficial e formação de estruturas tipo espinélio são interessantes para algumas reações (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). No tocante a reforma a vapor do acetol, a utilização de óxidos derivados de HDLs ainda não foi encontrada na literatura.

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do metal ativo, níquel e/ou cobalto, na reação de reforma a vapor de acetol. Além disso, foi avaliado o efeito da presença de Mg^{2+} e Al^{3+} na seletividade de catalisadores derivados de HDLs ($Ni/Mg/Al$ e $Co/Mg/Al$), frente a reação de reforma a vapor do acetol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HIDROTALCITAS E ÓXIDOS DERIVADOS

A hidrotalcita é uma argila aniônica natural de estrutura lamelar. As lamelas são constituídas de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), que é neutra, e há a presença de íons Al^{3+} que substituem os íons Mg^{2+} , o que confere à lamela uma carga total positiva. Os cátions ocupam os centros de octaedros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidróxido. Ânions carbonato, hidróxido e a água localizam-se intercalados entre as lamelas do hidróxido duplo de magnésio e alumínio neutralizando a estrutura (CREPALDI; VALIM, 1998).

Compostos com estruturas similares à hidrotalcita são comumente chamados de compostos tipo hidrotalcita ou, ainda, de hidróxidos duplos lamelares (HDLs). Esses compostos podem ser sintetizados em laboratório a um custo relativamente baixo. Pode-se representar essa classe de compostos com a fórmula geral:

onde, M^{2+} representa um cátion metálico divalente [Mg, Fe, Co, Cu, Ni ou Zn], M^{3+} representa um cátion metálico trivalente [Al, Cr, Ga, Mn ou Fe], os quais estão localizados nas lamelas, A^{m-} representa o ânion intercalado com carga m^- , $x = \frac{\text{M}^{3+}}{\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}}$ é a razão entre os cátions trivalentes e o número total de cátions, sendo que $0,14 < x < 0,5$, e n o número de mols de água localizada nas intercamadas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Entre os ânions intercalados mais comuns, pode-se citar o CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^{2-} e Cl^- , os três últimos podem favorecer a sinterização do calcinado e o Cl^- , ainda, pode desativar os sítios ativos do catalisador. Por estas razões o ânion mais utilizado é o CO_3^{2-} .

Os raios iônicos dos cátions M^{2+} e M^{3+} influenciam diretamente na formação dos hidróxidos duplos lamelares. É importante saber que a diferença entre os raios iônicos dos cátions não pode variar mais do que 30% para que a estrutura possa se formar, além de x estar entre 0,14 e 0,5, pois de outra maneira, poderá ocorrer segregação de fase (CAVANI et al., 2010 e KLOPPROGGE et al., 2004). No caso dos HDLs sintéticos, geralmente não estequiométricos, a distribuição de cátions divalentes e trivalentes na lamela é aleatória. No entanto, em algumas argilas naturais, estequiométricas, os cátions distribuem-se seguindo determinada ordem, que é relacionada a proporção entre cátions trivalentes e divalentes.

Estudos utilizando técnicas de difração de raios X, RMN- ^1H e EXAFS mostram que o domínio interlamelar possui natureza desordenada. Particularidades químicas e físicas como possibilidade de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e algumas propriedades elétricas confirmam esse aspecto (CREPALDI; VALIM, 1998). A Figura 5, abaixo, mostra a estrutura tridimensional de um HDL de polítipo 3R, elucidando as lamelas e o domínio interlamelar.

Figura 5. Estrutura de um HDL de polítipo 3R.

Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998.

Um fenômeno que ocorre nos hidróxidos duplos lamelares é o chamado politipismo, que consiste em diferentes arranjos estruturais tridimensionais, porém com mesma estequiometria. A sequência de empilhamento das lamelas pode diferir de acordo com o hidróxido duplo lamelar. Por exemplo, quando o parâmetro c da célula hexagonal, que se refere altura da célula, é igual a três vezes o espaçamento entre as lamelas (espaçamento basal), o hidróxido duplo lamelar possuirá um polítipo 3R, grupo espacial $R\bar{3}m$ e pertencerá ao sistema cristalino romboédrico. Em uma estrutura na qual o parâmetro c da célula hexagonal corresponde a duas vezes o espaçamento basal, então o hidróxido duplo lamelar pertencerá ao polítipo 2H, grupo espacial $P6_3mmc$ e ao sistema cristalino hexagonal. Há ainda outro polítipo conhecido, denominado 1H, de sistema cristalino hexagonal, no qual o espaçamento basal é de mesma magnitude do parâmetro c da célula hexagonal. O grau de hidratação pode estar associado ao polítipo do HDL, de maneira que um alto grau de

hidratação pode favorecer a estruturas tipo 2H e 1H (KLOPROGGE; HICKEY; FROST, 2004). A Figura 6 mostra os diferentes polítipos para HDLs.

Figura 6. Diferentes polítipos para os HDLs.

Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998.

A Tabela 1 apresenta os nomes de algumas argilas aniônicas naturais, seus polítipos e suas composições. Nota-se que é possível que argilas com os mesmos elementos químicos apresentem diferentes polítipos (CREPALDI; VALIM, 1998).

Tabela 1. Algumas argilas ânionicas naturais e seus polítipos.

Composição			Nome do mineral	
M^{2+}	M^{3+}	A^{m-}	3R	2H
Mg	Cr	CO_3^{2-}	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Fe	CO_3^{2-}	Estictita	Barbetonita
Ca	Al	CO_3^{2-}	Piroaurita	Esjogrenita
Ni	Fe	CO_3^{2-}	Reevesita	Hidrocalumita
Ni	Fe	SO_4^{2-}	Honessita	x

Fonte: Autoria própria.

Um método largamente utilizado para a síntese de HDLs é a coprecipitação. A coprecipitação em pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Parâmetros como concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, grau de agitação, temperatura da mistura influenciarão no tipo de precipitado formado.

Após a precipitação, normalmente se faz tratamento hidrotérmico do material para sua cristalização.

Na síntese por coprecipitação a pH constante, adicionam-se as soluções dos sais dos cátions e as soluções alcalinas concomitantemente sob forte agitação. O material obtido a pH constante é geralmente mais homogêneo comparativamente ao método do pH variável e há mais controle das variáveis de operação.

Perfis de estabilidade térmica dos HDLs mostram que elevando a temperatura até 270°C o HDL mantém sua estrutura cristalina, perdendo apenas H₂O de hidratação (intercalada com os ânions), H₂O que fica entre os cristalitos (adsorvida do ambiente) e OH⁻ que pode também estar intercalado. De 270 até 400°C ocorre o colapso da estrutura lamelar e a perda do CO₃²⁻ (quando este é o ânion intercalado), além da perda dos OH⁻ das lamelas e mais fortemente ligados aos cátions no geral. A partir de 400°C tem-se o colapso completo da estrutura, não ocorrendo mais perdas (CREPALDI; VALIM, 1998).

O produto final da calcinação dos HDLs poderá ser um óxi-hidróxido ou um óxido misto. A formação da estrutura espinélio M(II)M(III)₂O₄ juntamente com o óxido M(II)O em seu estado livre são esperados como resultado do processo de calcinação (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Uma característica muito comum entre os óxidos derivados de HDLs são as elevadas temperaturas de redução do metal do óxido quando este é reduzido sob fluxo de H₂. Em estudos com HDLs Ni/Al este aspecto é evidente e o metal só é completamente reduzido acima de 900°C. Por outro lado, os óxidos derivados de HDLs apresentam resistência a processos de sinterização e é muito comum que isso ocorra quando se calcina o HDL em temperaturas somente acima de 800 °C (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os óxidos derivados de HDLs comumente apresentam propriedades básicas e efeito memória, sendo este último a capacidade do óxido misto derivado de HDLs, que continham inicialmente ânions voláteis como o CO₃²⁻, de reconstituir a estrutura lamelar, seja através do contato com uma solução contendo ânions, ou pela simples exposição ao ar. O efeito memória deve ser levado em consideração quando se deseja utilizar o óxido para alguma finalidade, dado que a estrutura do óxido já poderá ter sido modificada por esse efeito (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os HDLs têm atraído a atenção da comunidade científica para aplicações como aditivos de polímeros e principalmente catálise (DIAS et al., 2009), sendo usados principalmente como precursores de catalisadores, os quais geralmente possuem considerável

área superficial, além de um grande número de sítios básicos de força moderada. Esta última característica poderia favorecer algumas reações específicas (ARAUJO, 2003).

2.2 REFORMA A VAPOR DO ACETOL

Sabe-se que a RVA é uma reação complexa e que envolve muitos caminhos de reação. A seguir serão apresentadas algumas das reações possíveis encontradas na literatura (CHEN et al., 2016; SEYEDEYN-AZAD et al., 2011; SLINN et al., 2008; THYSSEN; GEORGETTI; ASSAF, 2017), começando pela reação estequiométrica de reforma a vapor do acetol.

A Reação 2 é a soma das reações abaixo.

O acetol é considerado termicamente instável e reações como decomposição e desidratação podem ocorrer. Como resultado, subprodutos orgânicos indesejados são produzidos, o que reduz a conversão em H_2 .

CO é um dos principais subprodutos formados na RVA. Temperaturas muito elevadas favorecem a reação inversa de deslocamento gás-água, diminuindo a eficiência da reação.

Em temperaturas amenas, as reações de metanação se tornam um problema quando se tem por objetivo a conversão em H_2 .

As reações inversas, portanto, são favorecidas em altas temperaturas. Assim, a ocorrência da reforma do metano é importante para aumentar a conversão em H_2 .

Na RVA há o risco de deposição de carbono na superfície do catalisador, o que causa a perda de área metálica. A formação de carbono pode surgir da decomposição do acetol, como referido na Reação 4. A reação de decomposição do metano também leva à formação de carbono.

A reação de desproporcionamento do CO leva à formação de carbono.

A reação entre CO e H_2 formados pode levar a formação de carbono.

A reação entre CO_2 e H_2 formados pode levar à formação de carbono.

Sob determinadas condições, H₂O e CO₂ podem contribuir para redução de espécies carbonáceas na superfície do catalisador.

Como visto acima, são muitas as rotas para a conversão do acetol. Alguns autores, embasados em dados experimentais e teóricos (teoria do funcional da densidade), propuseram um mecanismo em superfícies de Ni⁰ (111) e Pt⁰ (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; WANG et al., 2013). Além disso, tais estudos teóricos também mostraram que o acetol é mais reativo para a superfície de Ni⁰ que o ácido acético. Em resultados e discussão, o mecanismo será apresentado.

A reforma a vapor do acetol foi estudada utilizando-se um catalisador comercial de 5%Pt/C e os autores observaram que altos valores de temperatura e tempo espacial aumentavam a conversão de acetol em H₂. As máximas conversão de acetol e rendimento para hidrogênio alcançaram valores de 81% e 0,66 mol/mol_{acetol} respectivamente na temperatura de 500°C e razão W/F_{ac}, sendo esta a massa de catalisador sobre o fluxo molar de acetol, de 4,66 g.h/mol. Neste trabalho, foi feito um estudo cinético e os dados experimentais foram melhores descritos pelo modelo de Langmuir-R ideal no qual a molécula de acetol adsorvida reage com uma molécula de H₂O não adsorvida (DUBEY; VAIDYA, 2012).

Pesquisadores realizaram a reforma a vapor do acetol em testes não catalíticos (na ausência de catalisador), e catalíticos utilizando materiais de Ni-Al, promovidos com lantânio e cobalto, sintetizados por coprecipitação. A presença de catalisadores aumentou o rendimento para H₂ e CO₂, diminuindo o rendimento para outros gases e líquidos. Observou-se que o aumento de H₂O aumenta a seletividade para H₂ e CO₂ além de diminuir a formação de carbono. Os melhores valores de rendimento para hidrogênio foram obtidos com catalisadores promovidos com cobalto e sem promotores a temperatura de 650°C, chegando ao valor de 4,9 mol/mol_{acetol}. O autor utilizou massas de catalisador acima de 1000 mg (RAMOS et al., 2007).

Em outro trabalho, “nanorods” bastões de Al₂O₃ de comprimento de aproximadamente 40 nm foram utilizados para serem utilizados como suporte de catalisadores baseados em Ni⁰ (Ni/nano-Al₂O₃) na reforma a vapor do acetol. O suporte Al₂O₃ se mostrou resultados ligeiramente melhores que γ-Al₂O₃. A temperatura de reação utilizada foi de 700°C e a conversão de acetol alcançou o valor de 98,7% com seletividade para H₂ de 97,2%,

chegando praticamente no valor potencial estequiométrico. O autor constatou que os catalisadores se mantiveram estáveis por 10 horas e que maior quantidade de H_2O leva a maiores valores de seletividade para H_2 . Além disso, o autor observou que 10% m/m. de Ni^0 é um bom valor para a carga de metal. A massa de catalisador foi variada de 1000 até 600 mg e o rendimento da reação não foi sensivelmente alterado por este parâmetro (WANG et al., 2014).

Estudos termodinâmicos mostraram que as maiores conversões a H_2 , na reforma a vapor do acetol, aconteceram em temperaturas próximas a 600°C , assim como em razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetol}$ elevadas. Temperaturas de reação mais baixas favoreceriam altas quantidades de CH_4 entre os produtos (RESENDE et al., 2015).

Autores pesquisaram o efeito da adição de Cu^{2+} como promotor em catalisadores Ni/Al coprecipitados. As condições ótimas para a conversão de acetol a H_2 se deram na temperatura de 650°C , razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetol}$ de 5,6 e sem adição de Cu^{2+} . Chegou-se a conversão de acetol de 97,93%, e 6 mol/mol_{acetol} de seletividade para H_2 , próximo ao valor potencial estequiométrico (BIMBELA et al., 2012).

Outros pesquisadores investigaram a reforma a vapor do acetol utilizando catalisadores baseados em níquel suportados em carbono ou Al_2O_3 em que a carga de metal ativo era variada e adicionavam-se promotores como CaO , MgO e CeO_2 (BIMBELA et al., 2017; MEDRANO et al., 2009, 2011). Em muitos casos observou-se a melhora de seletividade para H_2 e a mitigação do processo de desativação por formação de carbono no catalisador.

No que se refere a reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo em si, catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ também têm se mostrados ativos, tornando ainda mais atraente o aprofundamento no estudo deste tipo de material, além de serem financeiramente viáveis. Na reforma do bio-óleo, adição de promotores também tem se mostrado benéfica. Autores mostraram que a adição de Ru^{4+} e Mg^{2+} favoreceram a atividade de catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e seletividade para H_2 . Os melhores resultados foram obtidos utilizando catalisadores promovidos com Ru^{4+} , a temperaturas acima de 900°C e carga de metal de aproximadamente 10% m/m.. Verificou-se, também, que em mais baixas temperaturas a presença do promotor exerce uma grande influência na conversão a H_2 (SALEHI et al., 2011).

De modo geral, até o momento, há pouca informação na literatura no tocante a reforma a vapor do acetol. Apesar de recentemente ter crescido o interesse nesse sistema, geralmente encontram-se nas pesquisas testes de natureza empírica, nos quais verifica-se como a reação responde a mudanças de parâmetros físicos, como temperatura, massa de

catalisador ou vazão de alimentação. Assim, a realização de estudos que correlacionem a performance catalítica com propriedades químicas, estruturais, eletrônicas e mecanismos de reação são desafios que se apresentam nesta área.

3 OBJETIVOS

Tendo em vista a problemática ambiental e energética atual, o objetivo deste trabalho é a obtenção de H_2 através da reforma a vapor do acetol, um composto presente na fração aquosa provinda da pirólise da biomassa e o estudo de um sistema reacional ainda pouco estudado. Neste trabalho foram avaliados catalisadores de Ni^0 e Co^0 derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) quanto a suas conversões na reação, seletividades para H_2 e outros gases e quantificação de produtos líquidos formados. Caracterizações foram realizadas para melhor entendimento da relação entre propriedades químicas e estruturais do catalisador e atividade catalítica.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta sessão serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas, assim como as técnicas de caracterização e os ensaios catalíticos.

4.1 REAGENTES E GASES UTILIZADOS

Os materiais utilizados nesse trabalho foram: tubo de ensaio, becker, bastão, bureta, pipeta, balão volumétrico, erlenmeyer, reator, filtro de Büchner, bomba a vácuo, balança e mufla. A Tabela 2 apresenta os reagentes e gases utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores, bem como nas reações químicas.

Tabela 2. Reagentes e gases utilizados.

Reagentes	Marca
Mg(NO₃)₂.6H₂O	Aldrich
Ni(NO₃)₂.6H₂O	Aldrich
Co(NO₃)₂.6H₂O	Aldrich
Al(NO₃)₃.9H₂O	Fluka
NaOH	Aldrich
NaCO₃	Aldrich
Nitrogênio líquido	AGA
Mistura Hidrogênio/Ar (10%H₂/Ar)	AGA
Ar sintético	AGA
Nitrogênio (ultrapuro)	AGA
Hidrogênio (ultrapuro)	AGA
Acetol P.A	Aldrich
Isopropanol	Synth

Fonte: Autoria própria.

4.2 PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES E CATALISADORES

O método utilizado para preparação dos HDLs foi a coprecipitação a pH constante (CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 2010; CREPALDI; VALIM, 1998). O método consiste na adição de uma solução de sais dos cátions bivalente e trivalente conjuntamente à adição de uma solução alcalina contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado, neste caso o carbonato, e o pH foi mantido em aproximadamente em 10,5. Manteve-se agitação vigorosa durante as precipitações e a temperatura foi ambiente. A fórmula geral dos HDLs é $[M^{2+}_1$.

$xM^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m}.nH_2O$ sendo $X = \frac{M^{3+}}{M^{2+}+M^{3+}}$, e foram preparadas 6 amostras:

$[(NiMg)^{2+}_{0,8}Al^{3+}_{0,2}(OH)_2]_{0,2}CO_3^{2-}_{0,20/2}.nH_2O$ e $[(CoMg)^{2+}_{0,8}Al^{3+}_{0,2}(OH)_2]_{0,2}CO_3^{2-}_{0,20/2}.nH_2O$ com $x=0,20$;

$[(NiMg)^{2+}_{0,73}Al^{3+}_{0,27}(OH)_2]_{0,27}CO_3^{2-}_{0,27/2}.nH_2O$ e $[(CoMg)^{2+}_{0,73}Al^{3+}_{0,27}(OH)_2]_{0,27}CO_3^{2-}_{0,27/2}.nH_2O$ com $x=0,27$;

$[(NiMg)^{2+}_{0,67}Al^{3+}_{0,33}(OH)_2]_{0,33}CO_3^{2-}_{0,33/2}.nH_2O$ e $[(CoMg)^{2+}_{0,67}Al^{3+}_{0,33}(OH)_2]_{0,33}CO_3^{2-}_{0,33/2}.nH_2O$ com $x=0,33$. Após as precipitações, os sólidos foram deixados em banho de areia a 70°C por um período de 15h (tratamento térmico) e depois foram feitas filtragens e lavagens do precipitado até pH da água de lavagem se aproximar de 7. Os sólidos foram colocados em estufa por 24h a 80°C e na sequência macerados. Por fim, calcinaram-se os HDLs em mufla com rampa de 5°C/min por 3 h na temperatura de 750°C e 600°C para a obtenção dos óxidos mistos, utilizados como catalisadores. Na Tabela 3 são mostradas as massas de reagentes utilizados na síntese dos HDLs, através do método de coprecipitação.

Tabela 3. Massas dos reagentes na coprecipitação.

HDL	Solução de sais (g)			Solução básica (g)	
	Ni(NO ₃) ₂ /Co(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃
NMA0,2	1,634	24,19	9,378	8	5,30
NMA0,27	1,804	24,05	13,87	8	5,30
NMA0,33	1,978	23,89	18,48	8	5,30
CMA0,2	1,629	24,20	9,378	8	5,30
CMA0,27	1,799	24,05	13,87	8	5,30
CMA0,33	1,972	23,90	18,48	8	5,30

Fonte. Autoria própria.

Os seis HDLs foram nomeados como NMA0,2, NMA0,27, NMA0,33, CMA0,2, CMA0,27, CMA0,33. Os seis catalisadores derivados de HDLs calcinados a 750°C foram nomeados como NMA750c0,2, NMA750c0,27, NMA750c0,33, CMA750c0,20, CMA750c0,27 e CMA750c0,33. Os 6 catalisadores calcinados a 600°C nomeados como NMA600c0,2, NMA600c0,27, NMA600c0,33, CMA600c0,2, CMA600c0,27 e CMA600c0,33. Todos os catalisadores contendo 10% (m/m) do metal ativo, no caso níquel ou cobalto. A Figura 7 mostra imagens da preparação de um dos HDLs sintetizados.

Figura 7. Etapas de preparação dos HDLs: Precipitação do HDL, filtragem e lavagem do precipitado; sólido após filtragem e lavagem.

Fonte: Autoria própria

Teste de efeito Memória

Os testes de efeito memória foram realizados para verificar a capacidade de óxidos regenerarem as estruturas de HDLs. Inicialmente, pesou-se um grama de amostra calcinada a 450°C , em seguida foi adicionada à solução de Na_2CO_3 e H_2O pura. Em seguida, as amostras foram e condicionadas dentro do tubo de ensaio. Posteriormente, a amostra foi lavada com água deionizada até um pH igual a 7. Por último, a amostra foi seca a uma temperatura de 100°C por 24 h. Foram realizadas análises de DRX e espectroscopia Raman para avaliar os resultados do teste.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

Por meio da caracterização dos catalisadores é possível determinar suas propriedades físico-químicas e identificar as estruturas e morfologias presentes. Desta maneira, tem-se por objetivo, através das técnicas de caracterização estabelecer uma identidade morfológica e estrutural das amostras, podendo-se, assim, obter informações relevantes que ajudem na compreensão da catálise. Foram realizadas também caracterizações

dos HDLs precursores, assim, pôde-se aferir os resultados das sínteses bem como elucidar a estrutura do material.

4.3.1 *Redução a temperatura programada (RTP-H₂)*

A redução à temperatura programada (RTP) é uma técnica de caracterização de materiais que se enquadra dentro das chamadas técnicas termoanalíticas. O perfil de RTP fornece uma impressão digital, pois, com a técnica, é possível obter informações sobre a estrutura do material a ser analisado, a qual está relacionada a temperatura de redução (NELE; MORENO; ANDRADE, 2006).

A técnica consiste em monitorar o perfil de redução de uma amostra sob fluxo de gás redutor (H₂ ou CO) diluído em gás inerte (N₂ ou Ar) enquanto a temperatura é aumentada linearmente com o tempo. A técnica, por ser altamente sensível à presença de espécies redutíveis, é usada com frequência na caracterização de catalisadores mássicos e suportados. A análise da área sob o pico, que é proporcional a quantidade total de H₂ consumido na redução, e a temperatura na qual a redução ocorre podem ajudar a elucidar muitas propriedades de catalisadores. Por exemplo, a RTP é muito utilizada em estudos para verificar a influência do suporte em um catalisador, a influência de condições de pré-tratamento nas propriedades dos catalisadores, a formação de ligas em catalisadores multimetálicos e o estado de oxidação do metal no catalisador (NELE; MORENO; ANDRADE, 2006).

Em um reator de quartzo com formato de “U” foi colocado 100 mg da amostra e este foi introduzido em um forno no qual foi feita a programação de temperatura. O sistema foi aquecido a uma taxa de 10°C.min⁻¹ sob fluxo de 25 mL.min⁻¹ de H₂/Ar (10% v/v) até a temperatura de 1000°C. As análises foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics Chemisorb 2750 com um detector de condutividade térmica. As análises de RTP foram realizadas nos catalisadores calcinados a 750°C e a 600°C. Como a área sob o pico é proporcional a quantidade de hidrogênio consumido no processo de redução, pode-se calcular o grau de redução através das equações 1 e 2.

$$H_{2TPR} = \frac{A_{TPR} \cdot H_{2Ag_2O}}{A_{Ag_2O}} \quad (\text{Equação 1})$$

$$GR = \frac{H_{2TPR}}{H_{2teo}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde A_{TPR} é a área sob o pico até a temperatura de redução, H_{2TPR} é a quantidade molar de H_2 consumido nesse processo e H_{2teo} é a quantidade teórica de H_2 consumido se a amostra fosse completamente reduzida. Essa relação foi feita utilizando um padrão de redução de Ag_2O , para o qual sabe-se a relação Área e H_2 consumido (A_{Ag_2O} e H_{2Ag_2O}).

Figura 8. Equipamento utilizado na análises de RTP- H_2 .

Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

Uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais, é usada principalmente para identificação de fases cristalinas presentes. Para que haja a interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a Equação 3.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

n : número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d : distância interplanar

θ : ângulo de difração

Essa equação, conhecida como lei de Bragg, deve ser aplicada a nível atômico, pois, desta forma, é aplicada a nível de planos cristalinos. A Figura 8 ilustra o fenômeno.

Figura 8. Interferência entre os raios a nível planar.

Fonte: SASAKI; BLEICHER, 2000.

As linhas horizontais representam os planos cristalinos, e as setas representam os raios X incidentes no cristal. Quando a relação $n\lambda = 2d\sin\theta$ é obedecida há um pico de intensidade, o pico de difração (SASAKI; BLEICHER, 2000). A caracterização de fases pela técnica de difração de raios X tem como vantagem a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração é característico de cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e análise quantitativa das fases (ALBERS et al., 2002). As análises de difração de raio X foram realizadas em todos os HDLs, e em todos os catalisadores, além de serem utilizadas como ferramenta principal nas análises de efeito memória.

Foi utilizado o programa *CellCalc* para determinação de parâmetros das células unitárias dos HDLs. Para efetuar os cálculos, utiliza-se a Equação 4, executável quando se trata de sistemas hexagonais, sendo h, k, e l os números do índice de Müller (espaço recíproco), a e c os parâmetros de rede da célula hexagonal e d a distância interplanar, relativa a equação de Bragg.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Equação 4})$$

O equipamento utilizado usa comprimento de onda K_α do cobre de 1,5406 Å operando em uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente (1600 W de potência). As medidas

foram efetuadas com um passo de 0,025 graus com tempo de irradiação de 0,5 s e intervalo de varredura de 5° a 90°.

4.3.3 *Análise Termogravimétrica (ATG) e termogravimetria derivada (DTG)*

A análise termogravimétrica é a técnica que acompanha a variação de massa da amostra em função da temperatura. A termogravimetria derivada é a variação da derivada primeira da massa em relação à temperatura em função da temperatura (BUENO, 2013).

A análise TG foi realizada para identificar as perdas de massa dos HDLs em faixas de temperaturas diferentes, contribuindo assim com a caracterização físico-química dos precursores NMA0,2, NMA0,27, NMA0,33, CMA0,2, CMA0,27, CMA0,33. O aparelho utilizado foi um TGA – 50 da Shimadzu, utilizou-se atmosfera de ar sintético (20% O₂/80%N₂) com vazão de 100 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹.

Ainda, foi realizada análise termogravimétrica em um equipamento METTLER TOLEDO, modelo TGA/DSC1, com o software STARE System, utilizando-se atmosfera de ar sintético sob faixa de temperatura de 50 a 1100°C, para quantificação do carbono formado ao longo da reação. A massa de amostra foi de 10 mg para ambas as análises.

Figura 9. Equipamento de ATG da METTLER TOLEDO utilizado nas análises.

Instrumento utilizado para
quantificação de carbono
formado durante as reações

Fonte: Autoria própria.

4.3.4 Fisissorção de nitrogênio (BET)

Utilizando-se a técnica de fisissorção de nitrogênio pelo método BET pode-se determinar a área superficial e volume dos poros dos materiais. Para a determinação da área superficial dos materiais utiliza-se a equação de BET (Equação 5).

$$\frac{p}{q_a(p^0 - p)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C-1}{q_m C} p^0 / p \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo p a pressão no instante, p^0 a pressão de vapor do N_2 na temperatura de análise e C a chamada constante de BET.

Assim, determina-se a capacidade de uma monocamada, q_m , expressada em mols, que é proporcional ao volume de N_2 adsorvido. Faz-se o cálculo da área superficial através da Equação 6.

$$Área_{específica} = \frac{q_m \sigma N_a}{m} \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo σ a área ocupada por uma molécula na temperatura de análise, m a massa da amostra e N_a o número de Avogadro (ROBITZER; RENZO; QUIGNARD, 2011).

As amostras foram realizadas em um aparelho Quantachrome NOVA 1000 version 10.02 e inicialmente aquecidas a 120°C durante 5 h sob vácuo para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, passou-se N_2 sobre as amostras. A área específica foi determinada pelo método BET a -196°C no intervalo de pressão $0,05 < p/p_0 < 0,28$. Determinaram-se as áreas de todos os catalisadores.

Figura 10. Equipamento utilizado na análise de área superficial específica.

Fonte: Autoria própria.

4.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

Em um microscópio eletrônico de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios X, a superfície do sólido é varrida com feixes de elétrons energéticos. A interação de um fino feixe de elétrons com a amostra gera partículas e radiação que podem ser usadas para formar uma imagem ampliada ou realizar análise química da amostra. Vários tipos de sinais são produzidos, resultantes da interação deste feixe de elétrons com a amostra, incluindo elétrons retro espalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de raios X, e outros fótons de várias energias. Todos esses sinais são usados para estudo de sólidos, porém, neste caso, foram utilizados os elétrons retro espalhados e secundários, os quais servem como base para imagem da microscopia eletrônica de varredura e para emissão de raios X, o qual é utilizado para a análise de EDX (LYMAN; WILLIAMS; GOLDSTEIN, 1989).

A análise de EDX foi utilizada para identificar a composição química dos catalisadores a partir da emissão de raios X. A energia do fóton detectado fornece o valor da massa atômica dos átomos presentes no ponto analisado. Assim é possível verificar a variação da massa atômica das espécies da superfície, fornecendo-se assim, informações qualitativas e semi -quantitativas dos sólidos. O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. As amostras dos catalisadores foram levadas em forma de pastilha para análise em um equipamento EDX

LINK ANALYTICAL (Isis System Series 300), com detector de SiLiPentafet, janela ultrafina ATW II (AtmosphereThinWindow), de resolução de 133eV à 5,9keV e área de 10 mm², acoplado a um microscópio eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82A e I probe de 2,5nA.

Figura 11. Equipamento utilizado na análise de EDX.

Instrumento utilizado em análises de EDX, localizado no centro de análises químicas do IQSC

Fonte: Autoria própria.

4.3.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica baseia-se na absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho em uma ligação química. Quando uma ligação química possui a mesma energia vibracional que a radiação incidente e apresenta um dipolo elétrico durante sua vibração, a absorção da radiação ocorrerá. É possível a identificação e quantificação de grupos funcionais e tipos de ligações. Extensamente utilizada na análise de compostos orgânicos, porém muito útil e usada como técnica complementar na área de materiais (LOPES; FASCIO, 2004). Apesar de não ser considerada uma ferramenta de diagnóstico de HDLs, esta técnica foi utilizada para caracterizá-los, pois pode ser útil na identificação de ânions estranhos nas intercamadas, dos tipos de ligações formadas pelos ânions e dos tipos de cátions presentes nas lamelas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). O equipamento utilizado foi um

Shimadzu IRAffinity-1 e utilizou-se purga de N₂ para eliminação de umidade e as amostras foram preparadas utilizando pastilhas de KBr. Esta técnica foi utilizada para caracterização dos HDLs.

Figura 12. Equipamento utilizado nas análises de IR dos HDLs.

Fonte: Autoria própria.

4.3.7 Área metálica (TPD-H₂)

A área metálica (A_m – m².g⁻¹) foi calculada a partir da dessorção a temperatura programada de H₂, na qual foi realizada em um equipamento Micromeritics Chemisorb 2750. Inicialmente, 100 mg de amostra calcinada a 600°C foi reduzida na temperatura de 800°C em um reator de quartzo em formato de “U” por 30 minutos por um fluxo de 10% H₂/Ar a 25 mL.min⁻¹. A quimissorção foi realizada a 25°C utilizando um fluxo de puro H₂ a 25 mL.min⁻¹ por 30 minutos. O sistema então foi limpo com Ar a temperatura ambiente por 15 h e a dessorção ocorreu a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 800°C sob um fluxo de Ar a 25 mL.min⁻¹. O cálculo foi feito admitindo uma estequiometria Ni_{sup}/H₂quim=2/1 e assumindo a densidade de sítios ativos na superfície sendo de 1,54x10¹⁹ átomos de níquel.m⁻² (SLINN et al., 2008). Utilizou-se a equação 7 para os cálculos.

$$A_m = \frac{n_m^a \cdot N \cdot n}{n_s} \quad (\text{Equação 7})$$

onde, n_m^a é a quantidade molar de H_2 quimissorvido na superfície do catalisador, n_s é a densidade de sítios ativos e N é o número de Avogadro. Foi utilizado o mesmo equipamento das análises de RTP- H_2 .

4.3.8 Dessorção a temperatura programada com CO_2

Esta técnica é utilizada para avaliar as propriedades básicas na superfície do sólido. O número de sítios básicos é calculado através da área dos picos de dessorção, pois é proporcional ao número de sítios. Utiliza-se uma curva de calibração para relacionar a área e volume de CO_2 , por conseguinte o número de mols. Além disso, a temperatura na qual ocorre a dessorção é um indicativo da força do sítio básico. Dessorções em altas temperaturas correspondem a sítios básicos mais fortes (ZECCHINA; LAMBERTI; BORDIGA, 1998).

Realizou-se a quimissorção em 100 mg de amostra, a 25°C utilizando um fluxo de CO_2 a 25 mL.min⁻¹ por 1 hora. Em seguida é passada uma corrente de Ar a 25 mL.min⁻¹ por 15h. Então, começa-se a dessorção, a partir 25°C até 800°C sob fluxo de Ar a 25 mL.min⁻¹. O equipamento utilizado foi o mesmo das análises de RTP- H_2 .

4.3.9 Espectroscopia Raman

Utilizando uma fonte de laser, a amostra é atingida e luz de mesma energia é espalhada, assim como luz de energia diferente a da fonte. No segundo caso, o espalhamento é chamado inelástico e tal efeito acontece devido a rápidas mudanças de frequência, consequências da interação da luz com a matéria, e é conhecido como efeito Raman. Muitas informações químicas podem ser obtidas a partir dessa diferença de energia e assim, a espectroscopia Raman se apresenta como uma importante ferramenta complementar na área de materiais (MORA et al., 2014). As medidas de espalhamento Raman no departamento de química da universidade federal de São Carlos. Elas foram realizadas utilizando um laser de Ar operando em 514 nm e fonte excitadora de ~ 0,3 mW. Uma baixa potência do feixe foi configurada visando evitar efeitos de sobreaquecimento no ponto focal da objetiva (50 ×). Esta caracterização foi utilizada como ferramenta complementar para investigar o efeito memória.

4.4 ENSAIOS CATALÍTICOS

As reações, com 5 horas de duração, foram realizadas em um reator de quartzo de leito fixo, com fluxo descendente. A Figura 13 mostra a linha de reação utilizada para os ensaios.

Antes do início da reação, 200 mg dos catalisadores foram reduzidos *in situ* com H_2 puro ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) em suas temperaturas de redução, por 30 minutos, determinadas pelas análises de RTP – H_2 . À temperatura de 930°C , para os catalisadores calcinados a 750°C e à temperatura de 800°C para os catalisadores calcinados a 600°C , todos com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Após a redução, uma mistura água/acetol de razão molar 12:1 com fluxo da bomba de baixa pressão de alimentação de $2,5\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, vaporizada a uma temperatura de 190°C é encaminhada ao forno, onde está localizado o reator contendo o catalisador. A partir do reator saem os produtos e os reagentes não convertidos. Os líquidos ficam retidos em um condensador (imerso em banho de gelo) e os gases seguem para um cromatógrafo a gás acoplado em linha onde posteriormente os gases formados são analisados. Os produtos líquidos foram analisados na CAQI, em um cromatógrafo a gás CGMS-QP20105 (Shimadzu). O valor W/F_{ac} nesta situação é de $23,4\text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$.

Figura 13. Esquema do sistema catalítico. Os componentes da linha de reação são mostrados: Linha de gás; Controlador com as válvulas dos gases utilizados na redução; Forno; Condensador; Cromatógrafo e Computador.

Fonte: Autoria própria.

Figura 14. Cromatógrafo utilizado nas análises dos produtos líquidos.

Fonte: Autoria própria.

Os produtos gasosos da reação (H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , C_2H_4) foram analisados com um cromatógrafo a gás equipado com dois canais. O primeiro canal utilizado possui duas colunas em série na qual a primeira, Porapak-N, é utilizada para separação de CO_2 e C_2H_4 e a segunda, peneira molecular 13X, é utilizada para separação de N_2 , CO e CH_4 . O segundo canal possui apenas uma coluna peneira molecular 13X e é utilizada para a separação de H_2 . O detector utilizado para os canais foi de condutividade térmica (TCD). Não foi utilizado gás de arraste durante as reações.

Os produtos líquidos, foram analisados em um cromatógrafo a gás com detector FID, utilizando H_2 como gás de arraste, coluna capilar HP-FFAP, operando entre 35 e 200°C com rampa de 10°C.min⁻¹. A partir da curva analítica feita utilizando padrões de acetol, pôde-se quantificar a quantidade de acetol não convertido presente no líquido retido. A conversão percentual de acetol foi determinada com a equação 8.

$$Convers\tilde{a}o(\%) = \frac{mol_{acetol\ total} - mol_{acetol\ residual}}{mol_{acetol\ total}} \times 100 \quad (\text{Equa\c{c}\~ao 8})$$

A seletividade para H_2 foi calculada utilizando a equação 9.

$$Seletividade = \frac{mol_{H_2\ produzido}}{mol_{acetol\ convertido}} \quad (\text{Equa\c{c}\~ao 9})$$

Os produtos líquidos foram calculados a partir de curvas de calibração para determinação da concentração dos compostos líquido, e na sequência, utilizou-se a equação 10.

$$X \text{ (mols)} = [C] \text{ do composto} \times \text{Vol. líquido total formado na reação} \quad (\text{Equação 10})$$

$$\text{Quantidade de composto líquido formado (mL)} = \frac{X.Massa \text{ Molar líquido}}{\rho_{\text{líquido}}} \quad (\text{Equação 11})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

Observam-se nos difratogramas dos HDLs sintetizados os picos característicos deste tipo de material. Na Figura 15, observam-se os picos em $2\theta = 11,2^\circ; 22,5^\circ; 34,5^\circ; 38,5^\circ; 45,5^\circ; 60,2^\circ$, que representam os planos de reflexão (003), (006), (012), (015), (018) e (110) respectivamente (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Nota-se que os picos são bem definidos, resultantes de um espaçamento basal bem definido, assim, os ânions intercalados devem ter sido apenas CO_3^{2-} e OH^- , como esperado (CREPALDI; VALIM, 1998). Além disso, observa-se um deslocamento dos picos para a direita à medida que o valor de X aumenta, e portanto, as distâncias interplanares e o espaçamento basal são menores à medida que cresce a quantidade de Al^{3+} no HDL.

Figura 15. Difratoograma dos HDLs: (a) - NMA0,2, (b) - NMA0,27, (c) - NMA0,33, (d) - CMA0,2, (e) - CMA0,27, (f) - CMA0,33.

Fonte: Autoria própria.

Pôde-se verificar isso quantitativamente através dos ângulos de reflexão, determinando - se as distâncias interplanares, através da lei de Bragg e os parâmetros de rede para uma célula hexagonal utilizando o programa *CellCalc*. Através da equação 4, foi possível calcular, também, a distância interplanar (Tabela 4). Observou-se, que quanto maior a quantidade de Al^{3+} (maiores valores de X), menores os parâmetros de rede e também o espaçamento basal, o que pode ser explicado devido ao Al^{3+} ter menor raio iônico que Mg^{2+} . Além disso, verificou-se que todos os HDLs possuem polítipo 3R. A Figura 16 mostra a tendência de diminuição da célula unitária à medida que a quantidade de Al^{3+} aumenta.

Tabela 4. Parâmetros de rede da célula hexagonal e politpos dos HDLs (erro associado de $\pm 0,005 \text{ \AA}$).

HDL	Distância Interplanar (003) -Bragg (Å)	a(Å)	c(Å)	Volume da célula	Polítipo	Distância Interplanar (003) – Téó. (Å)
NMA0,2	7,87	3,07	23,7	193,7	3R	7,90
NMA0,27	7,68	3,05	23,5	189,5	3R	7,83
NMA0,33	7,44	3,03	22,6	179,9	3R	7,54
CMA0,2	7,56	3,05	23,4	189,1	3R	7,79
CMA0,27	7,55	3,04	22,9	185,1	3R	7,66
CMA0,33	7,48	3,03	22,6	180,9	3R	7,55

Fonte: Autoria própria.

Figura 16. Variação do volume da célula unitária para HDLs com relação a X: (a) contendo níquel e (b) contendo cobalto.

Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de infravermelho para os precursores a fim de verificar se diferenças na composição dos metais modificaria o espectro. Pode-se observar (Figura 17) que a banda de estiramento da ligação do hidrogênio, que pertence ao grupo –OH, presente na lamela tipo brucita e no espaço interlamelar, na região $3500 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, é deslocada para menores valores de número de onda quanto maior o valor de x (maior quantidade de cátion trivalente Al^{3+}). Este comportamento é encontrado na literatura, e pode ser explicado pela maior quantidade de Al^{3+} na estrutura modificar uma série de parâmetros estruturais, de massa e energéticos. Portanto, os espectros mostram que há diferença na proporção dos cátions bivalentes e trivalentes entre HDLs preparados. Nas regiões próximas de 500 cm^{-1} , têm-se bandas relacionadas ao ânion carbonato e a vibrações entre o cátion de o oxigênio na lamela. Na região próxima a 1400 cm^{-1} tem-se a banda relacionada a perda de simetria do carbonato no espaço interlamelar. Uma pequena banda na região próxima a 1600 cm^{-1} está relacionada a deformação da molécula de H_2O (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; KLOPROGGE; HICKEY; FROST, 2004).

Figura 17. Espectros no infravermelho para HDLS contendo níquel (a) e cobalto (b).

Fonte: Autoria própria.

5.1.3 *Análise termogravimétrica (ATG)*

O perfil de TG foi semelhante para todos os HDLs. Até 215°C ocorre a perda do OH^- e da H_2O presente no espaço interlamelar, e a estrutura de HDL é mantida. De 200°C até 450°C ocorre a perda do carbonato presente no espaço interlamelar e do OH^- presente nas lamelas. Neste ponto, a estrutura de HDL inicia seu colapso e coexiste com o óxido misto. A partir de 450°C apenas a estrutura do óxido é encontrada (CREPALDI; VALIM, 1998). Através do DTG é possível observar que a quantidade de OH^- interlamelar aumenta à medida que a quantidade de Al^{3+} cresce (maiores valores de X). Isso mostra a tendência do OH^- se tornar um ânion mais estabilizador da lamela positiva à medida que se aumenta a quantidade de Al^{3+} . O OH^- tem uma carga negativa mais concentrada comparativamente ao CO_3^{2-} e, assim, interage mais fortemente com Al^{3+} , que é um forte ácido de Lewis, além de ter uma carga positiva maior concentrada. De fato, para $X=0,33$, é tão grande a quantidade de OH^- , que na região de perda do CO_3^{2-} , especificamente em 350°C é possível ver uma outra perda (círculo na Figura 18), possivelmente relacionada a perda do OH^- interlamelar e da lamela que está fortemente ligado ao Al^{3+} (ALBERS et al., 2002; BUENO, 2013; CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 2010).

Figura 18. Perfis de ATG e DTG dos HDLs. (a)- NMA0,2, (b) - NMA0,27, (c) - NMA0,33, (d) - CMA0,2, (e) - CMA0,27, (f) - CMA0,33.

Fonte: Autoria própria.

5.1.4 Teste de efeito memória

A Figura 19 ilustra o HDL original, a mistura de óxidos e as amostras reconstruídas. Como esperado, é possível observar um padrão típico de HDL nas amostras Co/Mg/Al e Ni/Mg/Al. Esses picos são associados ao (003), (006), (009), (012), (110) e (113). Particularmente, o pico em (003) em $2\theta \sim 11.5^\circ$ está relacionada ao plano de reflexão

da estrutura lamelar. Como mencionado acima, a formação da mistura de óxido ocorreu após o processo de remoção da água, ânions interlamelares e desidroxilação. Após a desintegração do HDL após o tratamento térmico, ocorre o desaparecimento dos picos de HDLs. O processo de reconstrução do HDL foi realizado na temperatura ambiente. Primeiramente, as misturas de óxidos foram colocadas em contato com solução aquosa contendo Na_2CO_3 e H_2O . Os resultados, reportados na Figura 19 mostram a reconstrução para os HDLs Co/Mg/Al e Ni/Mg/Al pois o padrão de raios X exibiu picos característicos dos HDLs nas amostras reconstruídas.

Figura 19. Padrões de difração de raios X do precursor Co/Mg/Al e Ni/Mg/Al; do calcinado resultante da desintegração destes precursores a 450°C e dos calcinados submetidos ao efeito memória em carbonato de sódio e água: (a) Co/Mg/Al (b) e Ni/Mg/Al.

Fonte: Autoria própria

O espectro Raman em temperatura ambiente das amostras Co/Mg/Al e Ni/Mg/Al que passaram pelo teste de efeito memória estão reportadas na Figura 19. Na região de baixo número de onda, apareceu um modo em torno de 151 cm^{-1} em todas as amostras referentes ao modo de estiramento em vários grupos OH nas camadas do tipo brucita. O pico centrado em $\sim 473\text{ cm}^{-1}$, nos espectros foram atribuídos ao modo de estiramento simétrico da ligação M-O-M, o que pode indicar a presença de íons trivalentes na forma da ligação Al-O-Al. Um terceiro pico em 555 cm^{-1} , foi atribuído à vibração da ligação Al-O-M nesse caso, $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$, Co^{+2} . Os espectros Raman de todas as amostras revelaram uma banda em 1061 cm^{-1} , sendo

atribuída ao movimento de estiramento simétrico da ligação C=O do grupo CO_3^{2-} (MORA et al., 2014).

Figura 20. Espectros Raman à temperatura ambiente dos HDLs: (I)-(a) HDL- Co/Mg/Al; (b) HDL obtido na solução de carbonato ; (c) HDL obtida na água; (II) - (d) HDL- Ni/Mg/Al; (e) HDL obtido na solução de carbonato ; (f) HDL obtido na água.

Fonte: Autoria própria.

5.2 CATALISADORES DERIVADOS DE HDLS CALCINADOS A 750°C

5.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

As análises de EDX foram feitas escolhendo-se 3 pontos distintos das amostras. Observa-se na Tabela 5 que os teores mássicos de Ni^{2+} e Co^{2+} mantiveram-se próximos de 10 %, como esperado. À medida que se aumenta o valor de x, maior a porcentagem mássica de Al^{3+} e menor a de Mg^{2+} , tanto para os catalisadores baseados em Ni^{2+} , quanto para os baseados em Co^{2+} , como era esperado. Pequenas discrepâncias em relação às porcentagens nominais podem ser devidas à manipulação dos reagentes e às limitações da técnica.

Tabela 5. Composição dos catalisadores.

Catalisador	Ni ou Co nominal (%wt)	Ni ou Co Real (%wt)	Mg Real (%wt)	Al Real (%wt)
NMA750c0,2	10	13,8±0,1	61,5±0,3	24,6±0,4
NMA750c0,27	10	11,3±0,7	54,9±0,1	33,7±0,6
NMA750c0,33	10	11,6±0,4	49,0±0,1	39,4±0,5
CMA750c0,2	10	13,2±0,4	60,7±0,5	26,1±0,4
CMA750c0,27	10	11,9±1,0	54,6±0,2	33,5±0,9
CMA750c0,33	10	11,6±0,1	48,9±0,4	39,5±0,5

Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Fisissorção de N₂ (BET)

Na Tabela 6, observa-se uma tendência de catalisadores conterem áreas superficiais acima de 100 m²/g. Os HDLs geralmente apresentam áreas superficiais abaixo de 70 m²/g. Portanto, o colapso da estrutura teria levado a um aumento na área superficial. De fato, de acordo com a literatura, o colapso da estrutura leva à formação majoritariamente de microporos, e estes levam ao aumento na área superficial. Valores de área dos óxidos, encontrados na literatura, variam de pouco abaixo de 100 m²/g e podem chegar a valores acima de 200 m²/g. (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; PEDROTTI, 2010).

Tabela 6. Área específica dos catalisadores.

Catalisador	Área específica (m².g⁻¹)
NMA750c0,2	141
NMA750c0,27	195
NMA750c0,33	161
CMA750c0,2	75
CMA750c0,27	143
CMA750c0,33	165

Fonte: Autoria própria.

5.2.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores derivados de HDLs calcinadas a 750°C são mostrados na Figura 21. Observa-se a presença da fase MgO periclásio (JCPDS 45-946) em todos os catalisadores. Foi preparado MgO pelo mesmo método de síntese utilizado neste

trabalho, para que se pudesse comparar o difratograma deste com o dos catalisadores (óxidos mistos) e os difratogramas dessa comparação são mostradas na Figura 22. Foi observado que os picos dos catalisadores estão levemente deslocados para a direita com relação ao MgO puro, indicando uma diminuição no parâmetro de rede e que os íons Ni^{2+} e Co^{2+} estão em forma de solução sólida MgNiO_2 e MgCoO_2 , o que é possível sob o ponto de vista teórico, posto que possuem raios similares ao Mg^{2+} , mesma carga e mesma estrutura cúbica de face centrada (FCC) em um óxido (SASAKI; BLEICHER, 2000). O Al^{3+} pode estar presente em fases amorfas, ou em pequenas quantidades de γ -alumina. Alguns autores atribuem também ao Al^{3+} o deslocamento dos picos em relação ao MgO puro. Argumenta-se que, em temperaturas de calcinação abaixo de 800°C , o Al^{3+} estaria na forma de agregados não estequiométricos, espalhados e interagindo com a rede de MgO, MgNiO_2 e MgCoO_2 . Esses favoreceriam o deslocamento do pico do MgO. Além disso, observa-se no DRX uma pequena perda de cristalinidade à medida que se aumenta X (quantidade de Al^{3+}). Isso está relacionado a maior presença de agregados de Al^{3+} , os quais impediriam a rede de MgO de crescer. Na verdade, em temperaturas de calcinação muito elevadas (acima de 800°C), os agregados passam a tomar proporção estequiométrica e estrutura definida, dando origem aos aluminatos. Por isso, a 750°C , estas estruturas ainda não são identificadas, exceto por pequenos picos em $2\theta=31^\circ$; 65° , no catalisador NMA750c0,2 (ALBERS et al., 2002; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; REMÓN et al., 2013).

Figura 21. Difratograma dos óxidos mistos: (a) - NMA750c0,2, (b) - NMA750c0,27, (c) - NMA750c0,33, (d) - CMA750c0,2, (e) - CMA750c0,27, (f) - CMA750c0,33.

Fonte: Autoria própria.

Figura 22. Comparação entre o difratograma do MgO puro e: (a) - NMA750c0,2 e (b) CMA750c0,2.

Fonte: Autoria própria.

5.2.4 Redução a temperatura programada (RTP- H_2)

Os perfis de RTP dos catalisadores derivados de HDLs calcinados a 750°C mostram que tanto Ni^{2+} quanto Co^{2+} apresentaram altas temperaturas de redução, acima de 900°C, conforme pode ser visto na Figura 23. Assim, esses íons devem estar fortemente interagidos neste óxido misto, muito provavelmente estando em grande parte sob forma de solução sólida na rede do MgO ($MgNiO_2$ e $MgCoO_2$) e também sob interação com os agregados de alumínio (ALBERS et al., 2002; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Quando esta interação passa a ser estequiométrica, tem-se estruturas aluminato. As altas temperaturas de redução corroboram com os resultados do DRX.

Figura 23. Perfil de redução a temperatura programada dos óxidos mistos: (a) - NMA750c0,2, (b) - NMA750c0,27, (c) - NMA750c0,33, (d) - CMA750c0,2, (e) - CMA750c0,27, (f) - CMA750c0,33.

Fonte: Autoria própria.

5.2.5 Ensaios catalíticos

Inicialmente, foi realizado um teste não catalítico a 600°C. Observou-se baixa conversão de acetol e nenhuma seletividade para produtos gasosos, assim, torna-se indispensável a presença de catalisador para conversão a H₂ quando a reação é feita nas condições deste trabalho.

Catalisadores baseados em Co⁰: Entre os catalisadores, observou-se que catalisadores baseados em Co⁰ não levaram a seletividade para H₂. O Co⁰ oxida e pode ser desativado facilmente. Assim, é provável que este metal ativo não obteve êxito na quebra de ligações C-C comparativamente ao Ni⁰ (DOUETTE et al., 2007; LUCREDIO, 2007). Uma análise dos produtos líquidos pôde constatar a imensa variedade de produtos. No entanto, destacam-se acetaldeído, acetona, ácido acético e etanol.

Um mecanismo proposto, mostrado na Figura 24, em estudos experimentais e teóricos, com catalisadores de Pt e Ni⁰ (111) (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; DUBEY; VAIDYA, 2012; WANG et al., 2013) elucidou o que pode ter acontecido:

Figura 24. Mecanismo proposto para a Reforma a vapor do acetol.

Fonte: BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; DUBEY; VAIDYA, 2012; WANG et al., 2013.

Um caminho no qual ocorre uma clivagem C-O seguida de uma desidratação intramolecular, leva a formação de acetona, produto bastante presente nos catalisadores baseados em Co^0 neste trabalho. O autor, ainda, afirma, que no caso da reforma a vapor do acetol, foi verificada uma relação entre formação de acetona e coque formado, de maneira que poderia haver um caminho a partir da acetona, na RVA, que contribui para a formação deste.

Concomitantemente a este caminho de reação, os autores propõem a existência de um caminho no qual ocorre uma clivagem C-C e o surgimento de uma espécie intermediária $\text{HOC}^*\text{-CH}_3$, na qual C^* é um carbocátion. Esta espécie, por sua vez, pode se hidratar, formando ácido acético, ou, se hidrogenar, formando etanol ou acetaldeído. Assim, este mecanismo poderia explicar a presença em grande quantidade destes produtos líquidos. Além disso, produtos líquidos podem ter sido formados por decomposição térmica. Apesar do mecanismo proposto promover uma possível explicação para a pequena seletividade a H_2 , é preciso atentar que o mecanismo está baseado em estudos para metais de Pt^0 e Ni^0 , os quais possuem configuração eletrônica d^9 e possuem propriedades eletrônicas muito distintas em relação ao Co^0 , o qual possui configuração d^7 , portanto, o mecanismo em superfícies de Co^0

pode ser distinto deste. Em comparação a estudos prévios encontrados na literatura, os catalisadores baseados em Co^0 não se mostraram mais seletivos a H_2 . A principal limitação foi o baixo grau de redução envolvendo estes catalisadores, devido as altas temperaturas de redução que possuem.

Catalisadores baseados em Ni^0 : Os catalisadores baseados em Ni^0 foram mais seletivos a H_2 , comparativamente aos baseados em Co^0 . De fato, os autores do mecanismo proposto mostram uma terceira via, na qual há a clivagem C-C, porém com a formação da espécie intermediária contendo o carbocátion $\text{H}_2\text{C}^+-\text{OH}$.

Esta espécie elimina uma molécula de CO pela a eliminação de uma molécula de H_2 . Na sequência CO_2 e mais H_2 são formados pelo deslocamento gás-água. É provável que esta terceira via tenha sido mais predominante nos catalisadores contendo Ni^0 que nos catalisadores contendo Co^0 . Ademais, reações de decomposição podem ocorrer, explicando assim o gás metano dentre os produtos. Apesar de haver uma melhora significativa na seletividade para H_2 em relação aos catalisadores baseados em Co^0 , ainda há a limitação clara no tocante ao baixo grau de redução que os catalisadores apresentam, como consequência das altas temperaturas de redução. Assim, as seletividades para H_2 , apesar de serem superiores em relação aos catalisadores de Co^0 e a alguns trabalhos encontrados na literatura (DUBEY; VAIDYA, 2012), ainda não são melhores que os melhores resultados encontrados na literatura (RAMOS et al., 2007; WANG et al., 2014).

Tendências para catalisadores contendo Ni^0 : Uma análise apenas focando nos catalisadores baseados em Ni^0 , que foram mais seletivos para H_2 nesta reação, mostra que há diferença entre eles. Visto que os graus de redução dos catalisadores possuem valores muito próximos (Tabela 8), uma possível explicação para esta diferença poderia estar na área metálica ou nas diferentes proporções entre Mg^{2+} e Al^{3+} , o valor de X, que os diferentes catalisadores possuem. Essa questão será melhor aprofundada nos catalisadores calcinados a 600°C .

Tabela 7. Seletividade para produtos gasosos (mol prod./mol conv.).

Catalisador	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
Branco 600°C	----	----	----	----	----
NMA750c0,2	4,4	0,22	0,35	1,87	----
NMA750c0,27	3,1	0,28	0,16	1,25	----
NMA750c0,33	3,0	0,36	0,18	1,2	----
CMA750c0,2	1,2	0,03	0,18	0,53	0,005
CMA750c0,27	0,5	0,05	----	0,24	0,012
CMA750c0,33	0,4	0,02	0,11	0,18	0,004

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8. Conversão, grau de redução e quantidade de carbono formado.

Catalisador	Conversão (%)	Grau de Redução (%)	Carbono formado (mmol)
Branco 600°C	37%		
NMA750c0,2	92%	35	5
NMA750c0,27	85%	35	5
NMA750c0,33	97%	44	6
CMA750c0,2	97%	35	8
CMA750c0,27	98%	33	9
CMA750c0,33	96%	35	9

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9. Quantidade de produtos líquidos formados ($\times 10^{-4}$ mol).

Catalisador	Acetona	Acetaldeído	Ác. acético	Etanol
NMA750c0,2	2,72	1,79	<1,75	<1,75
NMA750c0,27	5,44	3,58	1,75	<1,75
NMA750c0,33	5,44	5,37	3,50	<1,75
CMA750c0,2	40,1	35,8	34,9	10,3
CMA750c0,27	40,1	35,8	34,9	12,0
CMA750c0,33	54,4	53,7	52,4	17,1

Fonte: Autoria própria

A Figura 25 mostra a tendência para conversão em líquidos para todos os catalisadores. Nota-se que a conversão dos produtos líquidos acetona, acetaldeído, ácido acético e etanol cresce à medida que X aumenta.

Figura 25. Formação de líquidos totais em mL (quatro líquidos principais): (a) - catalisadores à base de Ni^0 , (b) - catalisadores à base de Co^0 .

Fonte: Autoria própria.

Até o fim das 5 horas de reação, os catalisadores se mantiveram ativos e estáveis, como pode ser visto na Figura 26.

Figura 26. Seletividade para produtos gasosos versus tempo de reação: (a) - NMA750c0,2, (b) - NMA750c0,27, (c) - NMA750c0,33, (d) - CMA750c0,2, (e) - CMA750c0,27, (f) - CMAc0,330,33.

Fonte: Autoria própria.

5.3 CATALISADORES CALCINADOS A 600°C

Devido às altas temperaturas de redução para os catalisadores calcinados a 750°C, realizaram-se calcinações a 600°C com intuito de diminuir as temperaturas de redução e tornar esta reação mais viável. Além disso, durante os ensaios catalíticos, foram escolhidos os

três catalisadores baseados em Ni^o, que obtiveram as melhores seletividades para H₂, para melhor compreensão dos efeitos da estrutura na reação.

5.3.1 Fisissorção de N₂ (BET)

Na Tabela 10, observa-se uma tendência de catalisadores conterem áreas superficiais acima de 100 m²/g. Os HDLs geralmente apresentam áreas superficiais abaixo de 70 m²/g.. Portanto, o colapso da estrutura teria levado a um aumento na área superficial. De fato, de acordo com a literatura, o colapso da estrutura leva à formação majoritariamente de microporos, e estes levam ao aumento na área superficial. Valores de área dos óxidos, encontrados na literatura, variam de pouco abaixo de 100 m²/g e podem chegar a valores acima de 200 m²/g. (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; PEDROTTI, 2010). Em relação aos HDLs calcinados a 750°C, vistos em sessão anterior, na média, não há grande diferença nas áreas superficiais. Este fato indica que mesmo na temperatura de 750°C, os óxidos ainda não começaram os processos de sinterização. Esta propriedade singular dos óxidos derivados de HDLs já foi reportado na literatura (ALBERS et al., 2002; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Tabela 10. Área específica dos catalisadores.

Catalisador	Área específica (m ² .g ⁻¹)
NMA600c0,2	196
NMA600c0,27	215
NMA600c0,33	134
CMA600c0,2	101
CMA600c0,27	121
CMA600c0,33	192

Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores derivados de HDLs calcinadas a 750°C são mostrados na Figura 27. Observa-se a presença da fase MgO periclásio (JCPDS 45-946) em todos os catalisadores. Foi preparado MgO pelo mesmo método de síntese utilizado neste trabalho, para que se pudesse comparar o difratograma deste com o dos catalisadores (óxidos mistos) e os difratogramas dessa comparação são mostradas na Figura 20. Foi observado que os picos dos catalisadores estão levemente deslocados para a direita com relação ao MgO

puro, indicando uma diminuição no parâmetro de rede e que os íons Ni^{2+} e Co^{2+} estão em forma de solução sólida MgNiO_2 e MgCoO_2 , o que é possível sob o ponto de vista teórico, posto que possuem raios similares ao Mg^{2+} , mesma carga e mesma estrutura cúbica de face centrada (FCC) em um óxido (SASAKI; BLEICHER, 2000). O Al^{3+} pode estar presente em fases amorfas, ou em pequenas quantidades de γ -alumina. Alguns autores atribuem também ao Al^{3+} o deslocamento dos picos em relação ao MgO puro. Argumenta-se que, em temperaturas de calcinação abaixo de 800°C , o Al^{3+} estaria na forma de agregados não estequiométricos, espalhados e interagindo com a rede de MgO , MgNiO_2 e MgCoO_2 . Esses favoreceriam o deslocamento do pico do MgO . Além disso, observa-se no DRX uma pequena perda de cristalinidade à medida que se aumenta X (quantidade de Al^{3+}). Isso está relacionado a maior presença de agregados de Al^{3+} , os quais impediriam a rede de MgO de crescer. Na verdade, em temperaturas de calcinação muito elevadas (acima de 800°C), os agregados passam a tomar proporção estequiométrica e estrutura definida, dando origem aos aluminatos. Assim, a 600°C , nenhuma estrutura aluminato foi identificada. Comparando com os calcinados a 750°C , pode-se verificar que as larguras dos picos não são muito diferentes para ambas as temperaturas de calcinação, evidenciando que mesmo na alta temperatura de 750°C , os processos de sinterização ainda não começaram efetivamente (ALBERS et al., 2002; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; REMÓN et al., 2013).

Figura 27. Difratoograma dos óxidos mistos: (a) NMA600c0,2, (b) NMA600c0,27, (c) NMA600c0,33, (d) CMA600c0,2, (e) CMA600c0,27, (f) CMA600c0,33.

Fonte: Autoria própria.

5.3.3 Redução a temperatura programada (RTP- H_2)

Os perfis de RTP dos catalisadores derivados de HDLs calcinados a 600°C mostram que tanto Ni^{2+} quanto Co^{2+} apresentaram altas temperaturas de redução, acima de 900°C, conforme pode ser visto na Figura 28. Diferentemente dos calcinados a 750°C, é possível observar pequenos picos em temperaturas próximas a 350 e 400°C, indicando que há a presença de Ni^{2+} e Co^{2+} em seus estados livres (óxidos isolados). Porém, grande parte desses íons ainda devem estar fortemente interagidos neste óxido misto, muito provavelmente estando em grande parte sob forma de solução sólida na rede do MgO ($MgNiO_2$ e $MgCoO_2$) e também sob interação com os agregados de alumínio (ALBERS et al., 2002; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Quando esta interação passa a ser estequiométrica, tem-se estruturas aluminato. As altas temperaturas de redução corroboram com os resultados do DRX. Portanto, o Co^{2+} e, principalmente o Ni^{2+} , tendem a formar esses tipos de estruturas facilmente, dentro da faixa de temperatura de calcinação neste trabalho utilizada.

Figura 28. Perfil de redução a temperatura programada dos óxidos mistos: (a) NMA600c0,2, (b) NMA600c0,27, (c) NMA600c0,33, (d) CMA600c0,2, (e) CMA600c0,27, (f) CMA600c0,33.

Fonte: Autoria própria.

5.3.4 Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos realizados com os catalisadores baseados em Ni^0 calcinados a 600°C apresentaram menor grau de redução, como esperado, visto que neste caso a redução deu-se a temperatura de 800 °C e as análises de RTP não apresentaram diferenças

significativas com relação à calcinação a 750°C. Assim, as altas temperaturas de redução se mostraram as maiores limitações para este tipo de catalisador.

Os valores de conversão e de seletividade para H₂ foram menores comparativamente aos primeiros ensaios catalíticos, fato que pode ser explicado devido a menor quantidade de fase ativa neste caso. Os dados são apresentados a seguir:

Tabela 11. Seletividade para produtos gasosos (mol prod./mol conv.).

Catalisador	H₂	CH₄	CO	CO₂
NMA600c0,2	2,4	0,10	0,17	0,92
NMA600c0,27	2,0	0,21	0,13	0,81
NMA600c0,33	1,5	0,04	0,25	0,60

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12. Conversão, grau de redução e quantidade de carbono formado.

Catalisador	Conversão (%)	Grau de Redução (%)	Carbono Formado (mmol)
NMA600c0,2	71%	16	7
NMA600c0,27	70%	14	9
NMA600c0,33	72%	13	9

Fonte: Autoria própria.

Tabela 13. Quantidade de produtos líquidos formados (x10⁻⁴ mol).

Catalisador	Acetona	Acetaldeído	Ác. Acético	Etanol
NMA600c0,2	5,44	5,37	1,75	1,71
NMA600c0,27	8,16	5,37	3,49	1,71
NMA600c0,33	10,9	8,94	5,24	3,43

Fonte: Autoria própria.

Figura 29. Formação de líquidos totais em mL (quatro líquidos principais).

Fonte: Autoria própria.

Relação com o valor de X: Observa-se uma tendência semelhante aos primeiros ensaios catalíticos: Catalisadores com menores valores de X melhoram a seletividade para H_2 enquanto que catalisadores com maiores valores de X parecem contribuir mais para a formação de produtos líquidos como acetona, acetaldeído e ácido acético.

Retomemos ao mecanismo proposto para a reação de reforma do acetol, mostrado na Figura 30, para elucidar o que pode ter acontecido nas reações.

Figura 30. Mecanismo proposto para a Reforma a vapor do acetol.

Fonte: BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; DUBEY; VAIDYA, 2012; WANG et al., 2013.

Os catalisadores com maiores valores de X parecem promover com mais velocidade o caminho da quebra da ligação C-O do acetol e também o caminho da quebra C-C da molécula de acetol seguido da reação com o carbocátion HOC^*-CH_3 (caminho b).

Estes catalisadores também apresentaram maior taxa de conversão em coque, o que entra em acordo com outros autores que correlacionaram a quantidade de carbono formada com a conversão em acetona (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; DUBEY; VAIDYA, 2012; MEDRANO et al., 2009, 2011).

Os catalisadores com menores valores de X parecem promover com maior atividade na quebra da C-C do acetol seguido da reação com o carbocátion $\text{H}_2\text{C}^*-\text{OH}$, que leva a produção de H_2 .

O valor de X e propriedades químicas: Menores valores de X representam maiores quantidades de MgO e isso foi comprovado na análise de EDX.

Em óxidos derivados de HDLs, a quantidade de MgO está relacionada com a basicidade: Quanto maior a quantidade de MgO, maior será a basicidade do óxido (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Portanto, pode-se formular a hipótese de a basicidade do catalisador ter influência na reforma a vapor do acetol. Os sítios de Ni^0 com íntima relação com as fases óxidas ricas em Al^{3+} , os sítios mais ácidos, teriam reatividades diferentes dos sítios de Ni^0 que estariam mais ligados às fases óxidas ricas em Mg^{2+} , os sítios mais básicos (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CONCEIÇÃO et al., 2007). Este segundo tipo de sítio, favoreceria o caminho (a) do mecanismo de reação, no qual é formado o carbocátion $\text{H}_2\text{C}^+-\text{OH}$. Assim, para testá-la, realizou-se o TPD de H_2 para determinação da área metálica na temperatura de redução (800°C) dos catalisadores e, assim, eliminar ou não a possibilidade de ela ser a responsável pela diferença de seletividade para H_2 . Por fim, realizou-se o TPD de CO_2 para determinação da basicidade através da utilização gás carbônico como molécula sonda. Os resultados destas caracterizações são mostrados na tabela 14.

Tabela 14. Área metálica e TPD- CO_2 .

Catalisador	Área Metálica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	TPD CO_2 ($\cdot 10^{-3}\text{mmol.g}^{-1}$)
NMA600c0,2	4	1,2
NMA600c0,27	3	0,8
NMA600c0,33	3	0,3

Fonte: Autoria própria

Observa-se pequenos valores para área metálica, devido possivelmente a pequena quantidade de fase ativa (baixo grau de redução). Os resultados para área metálica mostraram que não há diferenças significativas nesta propriedade para estes catalisadores, portanto, as discrepâncias nos resultados não passam pela área metálica.

Relação com basicidade: Os resultados de TPD de CO_2 , no entanto, mostram que há diferenças na basicidade dos catalisadores. Assim, temos que em termos de basicidade: $\text{NMA600c0,2} > \text{NMA600c0,27} > \text{NMA600c0,33}$. Portanto, maiores valores de basicidade coincidem com os catalisadores com maior quantidade de MgO , como esperado (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Assim, correlaciona-se a basicidade com seletividade para H_2 na reforma a vapor do acetol e pode-se afirmar que catalisadores com maior número de sítios básicos promoveram maior seletividade para o caminho (a) do mecanismo de reação, comparativamente a catalisadores com menor basicidade, que promovem com maior

seletividade caminhos que levam a produtos como acetona, acetaldeído, ácido acético e etanol.

Os catalisadores se mantiveram estáveis até o fim das reações. As figuras abaixo mostram os gráficos de seletividade para produtos gasosos versus tempo de reação para os três catalisadores.

Figura 31. Seletividade para produtos gasosos versus tempo de reação para o catalisador NMA600c0,2.

Fonte: Autoria própria

Figura 32. Seletividade para produtos gasosos versus tempo de reação para o catalisador NMA600c0,27.

Fonte: Autoria própria

Figura 33. Seletividade para produtos gasosos versus tempo de reação para o catalisador NMA600c0,33.

Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÕES

Como pôde ser observado nos difratogramas de raios X, os HDL's foram formados e, através do EDX dos catalisadores calcinados a 750°C verificou-se que os teores reais de metal ativo foram próximos do valor teórico esperado, e que um menor valor de X

estava relacionado a maior teor de Mg^{2+} , como foi planejado na síntese. Os difratogramas dos catalisadores calcinados a 750°C e 600°C mostraram que o Ni^{2+} e Co^{2+} estavam em solução sólida MgNiO_2 e MgCoO_2 , e possivelmente interagidos com agregados de Al^{3+} . Os dados do RTP corroboraram ao DRX devido as altas temperaturas de redução do metal ativo, o que configura uma alta interação dos metais ativos com a matriz.

Os resultados dos ensaios catalíticos para os catalisadores calcinados a 750°C mostraram que o Co^0 não apresentou boa seletividade para H_2 e que maior quantidade de produtos líquidos é formada, comparativamente ao Ni^0 . Este resultado possivelmente indica a menor capacidade do cobalto para clivar ligações C-C. Também, observou-se maior seletividade para H_2 em menores valores de X, tanto para os catalisadores baseados em Ni^0 quanto para Co^0 .

Os resultados dos ensaios catalíticos para os catalisadores calcinados a 600°C mostraram a mesma tendência com relação a X e, assim, verificou-se a hipótese de a basicidade estar influenciando no caminho de reação. Foi observado que um maior número de sítios básicos pode auxiliar para o aumento da seletividade para H_2 , correlacionando-se assim, os produtos obtidos na reforma a vapor do acetol com uma propriedade química do catalisador, resultado inédito até o momento.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. A Comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 8, p. 2306–2310, 2007.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34–37, 2002.
- ALBERTON, A. L.; SOUZA, M.M.V.M.; SCHMAL, M. Carbon Formation and its Influence on Ethanol Steam Reforming over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. **Catalysis Today**, v. 123, p. 1-4, 2007.
- ARAUJO, M. C. DE. **Utilização de Hidrotalcitas Mg/Co/Al na Conversão de Etanol**. 2003, 100p. Dissertação de mestrado, Faculdade de engenharia química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- AVASTHI, K. S.; REDDY, R. N.; PATEL, S. Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process. **Procedia Engineering**, v. 51, n. NuiCONE 2012, p. 423–429, 2013.
- BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured $\text{Ru}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. **Catalysis Today**, v. 127, n. 1, p. 256–264, 2007.

BIMBELA, F. et al. Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119–120, p. 1–12, 2012.

BIMBELA, F. et al. Catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using Ni-Ce/Mg-Al catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 346–357, 2017.

BUENO, G. D. **Contribuições ao Ensino de Análise Térmica**. 2013, 113p. Dissertação de mestrado, Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties, and Applications. **ChemInform**, v. 23, n. 12, p. 100-139, ago. 2010.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, dez. 1991.

CHEN, G. et al. Biomass to hydrogen-rich syngas via catalytic steam reforming of bio-oil. **Renewable Energy**, v. 91, p. 315-322, 2016.

CONCEIÇÃO, L. DA et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1077–1081, out. 2007.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, jun. 1998.

CZERNIK, S. et al. Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid Byproducts from Biomass Thermoconversion Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4209–4215, 2002.

DOUETTE, A. M. D. et al. Experimental Investigation of Hydrogen Production from Glycerin Reforming. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3499–3504, 2007.

DUBEY, V. R.; VAIDYA, P. D. Kinetics of steam reforming of acetol over a Pt/C catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 263–269, jan. 2012.

ESTEVEZ, L. M. M. M. et al. Produção de Hidrogênio a Partir do Ácido Acético. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 1062–1075, 2014.

GONÇALVES, A. R. et al. A Indústria petroquímica no próximo século: Como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247–251, 2001.

HOLLADAY, J. D. et al. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244–260, 2009.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; KUMAR DALAI, A. Bio-oil valorization: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91–106, 2013.

KECHAGIOPOULOS, P. N. et al. Hydrogen Production via Reforming of the Aqueous Phase of Bio-Oil over Ni / Olivine Catalysts in a Spouted Bed Reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, p. 1400–1408, 2009.

KLOPROGGE, J. T.; HICKEY, L.; FROST, R. L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, n. 11, p. 967–974, 2004.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, ago. 2004.

LUCREDIO, A. F. **Aplicação de catalisadores de Níquel e Cobalto preparados via precursores do tipo hidrotalcita nas Reações de Reforma a Vapor, Oxidação Parcial e Reforma Oxidativa do Metano**. 2007, 129p. Tese de doutorado, Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

LYMAN, C. E.; WILLIAMS, D. B.; GOLDSTEIN, J. I. X-ray detectors and spectrometers. **Ultramicroscopy**, v. 28, n. 1–4, p. 137–149, abr. 1989.

MARQUEVICH, M. et al. Hydrogen from biomass: Steam reforming of model compounds of fast-pyrolysis oil. **Energy and Fuels**, v. 13, n. 6, p. 1160–1166, 1999.

MEDRANO, J. A. et al. Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1–2, p. 214–225, maio 2009.

MEDRANO, J. A. et al. Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed. **Energy**, v. 36, n. 4, p. 2215–2224, abr. 2011.

MOHAMAD, M. H.; AWANG, R.; YUNUS, W. M. Z. W. A Review of Acetol : Application and Production. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 6, p. 1135–1139, 2011.

MORA, M.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; RAFAEL RUIZ, J. Raman spectroscopy study of layered-double hydroxides containing magnesium and trivalent metals, **Materials Letters**, v. 120, p. 193–195, 2014.

NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 641–645, jul. 2006.

PEDROTTI, W. **Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como precursores de catalisadores para produção de gás de síntese a partir de biogás**. 2010, 108p. Departamento de engenharia química, Universidade Federal de São Carlos, 2010.

RAMOS, M. C. et al. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetol, a model compound of bio-oil. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 8, p. 2399–2406, 2007.

REMÓN, J. et al. Ni/Al–Mg–O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132, p. 433–444, 2013.

RESENDE, K. A. et al. Thermodynamic analysis and reaction routes of steam reforming of bio-oil aqueous fraction. **Renewable Energy**, v. 80, p. 166–176, ago. 2015.

ROBITZER, M.; RENZO, F. DI; QUIGNARD, F. Natural materials with high surface area. Physisorption methods for the characterization of the texture and surface of polysaccharide aerogels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 140, n. 1–3, p. 9–16, abr. 2011.

SALEHI, E. et al. Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of promoter and preparation procedure. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 12, p. 2203–2210, 1 dez. 2011.

SASAKI, J. M.; BLEICHER, L. **Introdução à difração de raios-x em cristais**, 2000.

SEYEDEYN-AZAD, F. et al. Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil

over Ni-supported alumina catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 563–569, 2011.

SLINN, M. et al. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5851–5858, 2008.

THYSSEN, V. V.; GEORGETTI, F.; ASSAF, E. M. Influence of MgO content as an additive on the performance of Ni/MgO SiO₂ catalysts for the steam reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 27, p. 16979–16990, jul. 2017.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, EDSON A. E. GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível. **Química Nova Na Escola**, n. 15, p. 28–34, 2002.

VISPUTE, T. P.; HUBER, G. W. Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils. **Green Chemistry**, v. 11, n. 9, p. 1433–1445, 2009.

WANG, S. et al. 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, 13 dez. 2013.

WANG, S. et al. Hydrogen production via catalytic reforming of the bio-oil model compounds: Acetic acid, phenol and hydroxyacetone. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 32, p. 18675–18687, out. 2014.

ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S. Surface acidity and basicity: General concepts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 169–177, 1998.