Luciano Cordeiro

**Influência do suporte em catalisadores de Ni
aplicados à reforma a vapor do ácido acético**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2016

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Elisabete M. Assaf pela orientação, dedicação e ensinamentos durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos de laboratório (Débora, Gabi, Kaka, Fran, Thaisa, Vivian, Ana, Fernando Georgetti, Fernando Olmos, Douglas, e Aline) pelo auxílio e prestatividade, sempre com bom humor. Além desses, à Alessandra pelos conselhos e inúmeras análises realizadas. Em especial ao Guilherme pela grande ajuda no trabalho e prestatividade.

Aos funcionários do CAQI da USP pela realização de análises: Carlos Bento (MEV), Marcelo Calegaro (DRX), Márcio de Paula (EDX e MEV) e Paulo Cordeiro (CG); ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e colaboradores pelas análises de DRX e XANES; e ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar pelas análises termogravimétricas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa.

RESUMO

O hidrogênio é considerado uma das principais alternativas aos combustíveis fósseis. Dentre os processos para sua produção, a reforma a vapor do bio-óleo é uma das mais promissoras. Sendo o ácido acético um dos componentes majoritários do bio-óleo, ele vem sendo usado como molécula modelo na reforma a vapor. Porém, problemas como baixo desempenho catalítico e formação de coque ainda precisam ser contornados. Nesse sentido, o suporte utilizado tem um papel importante. No entanto, ainda não foi esclarecido quais propriedades do suporte contribuem mais para a eficiência catalítica. Neste trabalho, a reforma a vapor do ácido acético foi avaliada sobre catalisadores de níquel. Foram utilizados catalisadores constituídos de Ni^0 ancorado em suportes com diferentes propriedades (MgO , ZrO_2 , TiO_2 e Al_2O_3). A área superficial do suporte e a forte interação Ni-suporte foram fundamentais para a dispersão metálica dos catalisadores. A dispersão metálica e capacidade do suporte ativar a molécula de H_2O foram as propriedades que aparentemente mais influenciaram no desempenho catalítico. Para as reações realizadas a 500 °C, a conversão do ácido acético, a seletividade para H_2 e a formação de coque foram basicamente influenciadas pela dispersão metálica. Nas reações realizadas a 600 °C, a formação de coque foi menor para os catalisadores com maior dispersão metálica. A conversão do ácido acético e a seletividade para H_2 a 600 °C foram influenciadas pela dispersão metálica dos catalisadores, mas aparentemente a capacidade do suporte ativar a molécula de H_2O foi o que mais contribuiu. O catalisador 10Ni/ Al_2O_3 apresentou a maior dispersão metálica e em reações a 500 °C isso levou a uma alta conversão e alta seletividade para H_2 com baixa formação de coque. O catalisador 10Ni/ MgO apresentou desempenho regular em ambas as temperaturas. Já o catalisador 10Ni/ TiO_2 teve o pior desempenho independente da temperatura, devido à baixa dispersão metálica. Apesar da alta formação de coque devido à dispersão metálica relativamente baixa, o catalisador 10Ni/ ZrO_2 exibiu alta conversão e foi o mais seletivo para H_2 a 600 °C, provavelmente pela capacidade do ZrO_2 ativar a molécula de H_2O .

ABSTRACT

Hydrogen (H_2) is considered one of major alternatives to fossil fuels. Among the processes for H_2 production, steam reforming of bio-oil is one of the most promising. As acetic acid is present in large amounts in bio-oil, it is used as model molecule in steam reforming reactions. However, problems such as low catalytic performance and coke formation yet need to be solved. In this sense, supports used display important role. However, it is not clear what support characteristics contribute more to catalytic properties. Here, acetic acid steam reforming was carried out over Ni catalysts. It were used catalysts consisting by Ni^0 anchored in supports with different properties (MgO , ZrO_2 , TiO_2 and Al_2O_3). Surface area of support and strong Ni-support interaction were key to metal dispersion of catalysts. Metal dispersion and the capacity of support to activate H_2O molecule were apparently the properties that more influenced the catalytic performance. For reactions carried out at 500 °C acetic acid conversion, H_2 selectivity and coke formation were primarily influenced by metal dispersion. In reactions performed at 600 °C coke formation was lower for catalysts with higher metal dispersion. Acetic acid conversion and H_2 selectivity at 600 °C were influenced by metal dispersion of catalysts, but apparently the ability of support to activate H_2O molecule was the most important. $10Ni/Al_2O_3$ showed higher metal dispersion and at 500 °C this led to a high conversion and high selectivity for H_2 with low coke formation. $10Ni/MgO$ catalyst showed intermediate performance at both temperatures. On the other hand, $10Ni/TiO_2$ catalyst had the worst performance independent of temperature due to low metal dispersion. Despite the high coke formation, due to the relatively low metal dispersion, $10Ni/ZrO_2$ catalyst exhibited high conversion and was the most selective to H_2 at 600 °C, probably due to the ability of ZrO_2 to activate H_2O molecules.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.	32
Figura 2 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de poros dos precursores catalíticos.	36
Figura 3 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de poros para o suporte ZrO_2 e precursor catalítico NiO/ZrO_2	37
Figura 4 - Perfil de redução à temperatura programada (RTP- H_2) para os diferentes catalisadores. Na parte superior é apresentada a ampliação do perfil de redução do catalisador 10Ni/MgO.	38
Figura 5 - Espectros XANES na borda K do níquel. (a) Espectros para precursores catalíticos e óxido de níquel. (b) Espectros para catalisadores, óxido de níquel e níquel metálico.	40
Figura 6 - Espectros XANES na borda K do níquel. (a) Espectros para o precursor catalítico NiO/MgO, catalisador 10Ni/MgO, NiO e níquel metálico. (b) Espectros para soluções sólidas em várias composições estudadas por Kuzmin et al. (1995).	41
Figura 7 - Espectros XANES na borda K do níquel do precursor catalítico NiO/Al_2O_3 , do catalisador 10Ni/ Al_2O_3 , do padrão de $NiAl_2O_4$, do NiO e do níquel metálico.	42
Figura 8 - Difratomogramas dos materiais contendo MgO. (a) Difratomogramas do suporte, do precursor catalítico e do catalisador. (b) Difratomogramas para comparação do suporte e do precursor catalítico. (c) Acompanhamento da redução com aumento da temperatura sob fluxo de H_2 . (d) Ampliação do difratograma do catalisador 10Ni/MgO após redução.	44
Figura 10 - Difratomogramas das amostras contendo TiO_2 : (a) Comparação do suporte, precursor catalítico e catalisador. (b) Acompanhamento da redução com o aumento da temperatura sob fluxo de H_2	46
Figura 11 - Difrátograma das amostras contendo Al_2O_3 : (a) Comparação do suporte, precursor catalítico e catalisador. (b) Acompanhamento da redução com aumento da temperatura sob fluxo de H_2	47

Figura 12 - (a) Difractogramas dos materiais carbonáceos obtidos após 5 h de reação a 500 °C sobre os respectivos catalisadores; (b) Difractogramas dos materiais carbonáceos após 5 h de reação a 600 °C.	49
Figura 13 - (a) Curva da derivada termogravimétrica (DTG, dm/dt) para o coque formado após reações a 500 °C sobre os respectivos catalisadores. (b) Curva DTG para o coque gerado após testes catalíticos a 600 °C.	51
Figura 14 - Micrografias com ampliação de 25000 vezes (escala: 300 nm) por MEV. 1ª coluna: micrografias para os suportes catalíticos; 2ª coluna: micrografias para catalisadores após 5 h de reação a 500 °C; 3ª coluna: micrografias para catalisadores após 5 h de reação a 600 °C.....	53
Figura 15 - (a) Conversão para cada catalisador em reações a 500 e 600 °C. (b) Dispersão metálica dos catalisadores.	56
Figura 16 - Seletividade para os principais produtos a 500 e 600 °C sobre diferentes catalisadores. Na primeira coluna estão as seletividades para reações a 500 °C para (a) H ₂ , sendo a seletividade máxima igual a 4; (c) CO ₂ ; (e) CH ₄ ; (g) CO. Na segunda coluna estão as seletividades a 600 °C para (b) H ₂ ; (d) CO ₂ ; (f) CH ₄ ; (h) CO.....	57
Figura 17 - (a) Seletividade para hidrogênio de cada catalisador em reações realizadas a 500 °C. (b) Dispersão metálica dos catalisadores.....	58
Figura 18 – (a) Razão entre as seletividades para hidrogênio e dióxido de carbono (razão H ₂ /CO ₂) para testes catalíticos realizados a 500 °C. (b) Razão H ₂ /CO ₂ para testes catalíticos a 600 °C. A razão estequiométrica é 2 (2 H ₂ : 1 CO ₂).....	59
Figura 19 - (a) Seletividade para hidrogênio de cada catalisador em reações realizadas a 500 °C. (b) Dispersão metálica dos catalisadores.....	61
Figura 20 - Caminho proposto por Takanabe et al. (2006a) para a reforma a vapor do ácido acético sobre Pt/ZrO ₂ envolvendo a formação de grupos OH (adsorvidos no suporte) e espécies CH _x (adsorvidos na platina).....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição mássica do bio-óleo obtido da casca de eucalipto e da madeira a várias temperaturas e tempos de retenção (TR). Composição é dada em miligrama de composto por grama de biomassa ($\text{mg}_{\text{composto}}/\text{g}_{\text{biomassa}}$).	16
Tabela 2 - Materiais e notação utilizada. Os suportes consistem de óxidos binários. Os precursores consistem de NiO impregnado nos diferentes óxidos. Os catalisadores são formados por Ni ⁰ ancorado nos respectivos suportes. O material carbonáceo se refere ao coque formado sobre os respectivos catalisadores numa dada temperatura de reação.	33
Tabela 3 - Composição nominal em porcentagem em massa (%m/m) de Ni e composição real dos catalisadores a partir da análise EDX, seguidas pelo respectivo desvio padrão. A composição real e desvio padrão se referem à média obtida da análise em 3 pontos diferentes de cada amostra.	34
Tabela 4 - Área específica (A_{BET}) dos suportes e precursores catalíticos determinadas por BET e diâmetro de poros (d_{max}) obtidos a partir do máximo da distribuição de tamanho de poros dos precursores catalíticos.	36
Tabela 5 - Temperaturas usadas na ativação dos catalisadores (T_{A}) antes dos testes catalíticos.	39
Tabela 6 - Dispersão metálica dos catalisadores.	48
Tabela 7 - Massa de coque depositada sobre os catalisadores após 5 h de reação a 500 e 600 °C determinadas por análise termogravimétrica.....	50
Tabela 8 – Conversão do ácido acético sobre os diferentes catalisadores após 5 h de reação a 500 e 600 °C.	56
Tabela 9 - Atribuição de fases para os suportes, precursores catalíticos e catalisadores.	70

LISTA DE REAÇÕES

Reação 1:	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 131,4 \text{ kJ mol}^{-1}$	17
Reação 2:	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	$\Delta H^\circ = -33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$	18
Reação 3:	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 213,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	18
Reação 4:	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_4, \text{coque}, \dots$	$\Delta H^\circ > 0$	18
Reação 5:	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 41,3 \text{ kJ mol}^{-1}$	18
Reação 6:	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^\circ = 131,9 \text{ kJ mol}^{-1}$	18
Reação 7:	$2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^\circ = 16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	18
Reação 8:	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{oligomerização} \rightarrow \text{depósito de carbono}$		18
Reação 9:	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 8\text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 246,1 \text{ kJ mol}^{-1}$	18
Reação 10:	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$\Delta H^\circ = -41,1 \text{ kJ mol}^{-1}$	18
Reação 11:	$2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	$\Delta H^\circ = -172,4 \text{ kJ mol}^{-1}$	18
Reação 12:	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$\Delta H^\circ = 131,2 \text{ kJ mol}^{-1}$	18
Reação 13:	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 206,1 \text{ kJ mol}^{-1}$	19
Reação 14:	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 247,3 \text{ kJ mol}^{-1}$	19
Reação 15:	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 165,1 \text{ kJ mol}^{-1}$	19
Reação 16:	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	$\Delta H^\circ = 74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$	19
Reação 17:	$\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$		27

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1:	$D_M (\%) = \frac{n_{\text{sítios de Ni acessíveis}}}{n_{\text{Ni total}}} \times 100$	28
Equação 2	$\text{Conversão (\%)} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH total}} - n_{\text{CH}_3\text{COOH residual}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH total}}} \times 100$	33
Equação 3	$\text{Seletividade (i)} = \frac{n_i \text{ produzido}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH convertido}}}$	33
Equação 4	$a_{\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}} = c \cdot a_{\text{NiO}} + (1 - c)a_{\text{MgO}}$	43

LISTA DE SIGLAS

A_{BET} - Área superficial

ATG - Análise termogravimétrica

DTP-H₂ - Dessorção a temperatura programada de hidrogênio

DRX - Difração de raios X

DRX-H₂ - Difração de raios sob aquecimento com fluxo de H₂

EDX - Energia dispersiva de raios X

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

RVAA - Reforma a vapor do ácido acético

RT - Tempo de residência

RTP-H₂ - Redução a temperatura programada com hidrogênio

TA - Temperatura de redução (ativação)

XANES - Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis	13
1.2	Obtenção e necessidade de processamento do bio-óleo.....	14
1.3	Reforma a vapor do ácido acético.....	15
1.4	Reações paralelas.....	17
1.5	Catalisadores de Níquel	19
1.6	Influências no desempenho catalítico e formação de coque.....	20
1.7	Suportes	22
2	OBJETIVOS	24
2.1	Objetivos	24
2.2	Objetivos específicos	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	Reagentes.....	25
3.2	Suportes utilizados.....	25
3.2.1	Síntese de óxido de magnésio.....	25
3.3	Síntese dos catalisadores	26
3.4	Caracterização dos suportes e catalisadores.....	26
3.4.1	Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	26
3.4.2	Fisissorção de nitrogênio.....	27
3.4.3	Redução à temperatura programada com H ₂ (RTP-H ₂).....	27
3.4.4	Dessorção a Temperatura Programada (DTP-H ₂).....	28
3.4.5	Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)	28
3.4.6	Difratometria de raios X <i>in situ</i> com H ₂ (DRX-H ₂)	29
3.5	Caracterização do coque	30
3.5.1	Análise Termogravimétrica (ATG)	30
3.5.2	Difratometria de raios X do coque	30

3.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
3.6	Testes catalíticos	31
3.7	Notação utilizada.....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	Caracterização dos materiais.....	34
4.1.1	Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	34
4.1.2	Fisissorção de nitrogênio.....	34
4.1.3	Redução à temperatura programada com H ₂ (RTP-H ₂).....	37
4.1.4	Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)	39
4.1.5	Difratometria de raios X <i>in situ</i> com H ₂ (DRX-H ₂)	42
4.1.6	Dessorção à Temperatura Programada (DTP-H ₂).....	47
4.2	Caracterização do coque	48
4.2.1	Difração de raios X do coque.....	48
4.2.2	Análise Termogravimétrica (ATG)	49
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
4.3	Testes catalíticos	55
4.3.1	Conversão de Ácido Acético.....	55
4.3.2	Seletividade	56
5	CONCLUSÕES	64
6	REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 Produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis

A tecnologia de células a combustível é uma alternativa sustentável e promissora em relação às fontes de energia convencionais (GOICOECHEA et al., 2015). Ela pode reduzir a dependência de combustíveis fósseis, assim como a emissões de gases que provocam o aumento do efeito estufa. Além disso, ela pode se tornar mais um caminho viável para atender à demanda crescente de energia.

Um dos combustíveis mais atraentes para células a combustível é o hidrogênio (H_2). Ele é um transportador de energia promissor, principalmente devido à sua alta densidade de energia e por não gerar poluentes (HALLENBECK; GHOSH, 2009).

No entanto, muitos desafios precisam ser contornados para que células a combustível à base de hidrogênio se tornem economicamente viáveis. Entre esses desafios, está a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis através de formas economicamente competitivas. Além disso, para alguns tipos de células a combustível tem-se a necessidade de obtenção de H_2 com o mínimo de contaminantes. Como exemplo, em células a combustível de baixa temperatura são utilizados catalisadores, normalmente de platina, que são bastante sensíveis a compostos sulfurados e monóxido de carbono e levemente a compostos nitrogenados (LOPES; GONZALES, 2008).

Um levantamento realizado na última década constatou que mais de 95% do hidrogênio produzido provém de fontes não renováveis, baseadas em combustíveis fósseis. Os principais processos consistem na reforma a vapor do metano (48%), reforma de óleos e nafta (30%) e gaseificação de carvão (18%) (EWAN; ALLEN, 2005). Apenas 4,0% da produção de hidrogênio vêm da eletrólise da água e outros processos não associados a combustíveis fósseis.

Porém, para que o hidrogênio se torne uma fonte de energia sustentável sua produção deve ser promovida a partir de fontes renováveis. Dentre essas tecnologias para a produção de H_2 pode-se destacar àquelas que utilizam derivados obtidos a partir da biomassa.

Nesse sentido, o hidrogênio pode ser obtido a partir da biomassa principalmente via dois processos termoquímicos: a gaseificação e a reforma a vapor

de óleos obtidos a partir da pirólise da biomassa (decomposição térmica na ausência de oxigênio). Dentro dessa última classe, um processo em particular tem ganhado bastante destaque: a reforma a vapor do bio-óleo (TRANE et al., 2012; WU; LIU, 2010).

1.2 Obtenção e necessidade de processamento do bio-óleo

A biomassa pode ser convertida diretamente em bio-óleo através do processo de pirólise rápida (LU; YANG; ZHU, 2008). A pirólise rápida é um processo no qual ocorre a decomposição térmica da biomassa na ausência de agentes oxidantes em líquido (bio-óleo) juntamente com gases não condensáveis e carvão sólido (LU; LI; ZHU, 2009). Os nomes para o processo de pirólise variam de acordo com o tempo de residência do vapor: carbonização ou pirólise muito lenta (dias), pirólise lenta (5 a 30 minutos), pirólise rápida (1 a 5 segundos) e *flash* (< 1 segundo) (DEMIRBAS, 2007).

Na pirólise rápida da biomassa o principal produto é o bio-óleo (entre 75 e 80% em massa) (ESTEVES et al., 2014). O bio-óleo possui densidade de energia muito maior que a biomassa e pode ser armazenado e transportado muito mais facilmente (WU; LIU, 2010). Esse processo permite o reaproveitamento de resíduos agrícolas como o bagaço de cana de açúcar, casca de arroz, palha de milho, esterco entre outros (NOGUEIRA, 2014).

Processos que permitam a utilização desse bio-óleo são interessantes principalmente para países como o Brasil, que possui condições favoráveis para produção de biomassa. Além da elevada dimensão territorial, possui clima e solo que propiciam a produção de biomassa.

Atualmente o bio-óleo tem sido utilizado com êxito como combustível em caldeiras de aquecimento para geração de eletricidade e calor (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; WU; LIU, 2010). Além disso, ele é considerado promissor para utilização como combustível em motores a diesel e turbinas a gás (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). No entanto, o bio-óleo possui algumas propriedades que dificultam sua utilização como combustível nesses processos em equipamentos convencionais, que foram construídos para combustão de derivados do petróleo (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). Dentre essas propriedades incluem-se elevado teor de água, alta viscosidade, baixa acidez, elevado grau de corrosibilidade (WU;

LIU, 2010) e menor poder calorífico ($15-19 \text{ MJ kg}^{-1}$) comparado ao óleo diesel (40 MJ kg^{-1}) (WILDSCHUT et al., 2009).

Dessa forma há a necessidade de processamento do bio-óleo para sua posterior utilização como possível substituto dos combustíveis convencionais (LU; LI; ZHU, 2009). Dentre os processos tem-se: a mistura com o diesel; o melhoramento via craqueamento catalítico, hidrotratamento e esterificação; separação de produtos químicos com maior valor agregado; gaseificação para gás de síntese; e reforma catalítica a vapor para produção de hidrogênio (WU; LIU, 2010).

Dentre as tecnologias acima, a reforma a vapor do bio-óleo é considerada uma tecnologia promissora tanto pelo lado econômico devido à disponibilidade de matérias primas, quanto pela redução de impactos ambientais (TRANE et al., 2012).

1.3 Reforma a vapor do ácido acético

No entanto, para que a reforma a vapor do bio-óleo possa ser utilizada em larga escala é necessária a otimização do processo. Desse modo, para aumentar o rendimento da reação é preciso, sobretudo, conhecer a composição do bio-óleo.

O bio-óleo consiste em uma mistura complexa de diversos compostos orgânicos oxigenados: aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, carboidratos, álcoois, entre outros (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007). Além disso, a sua composição varia dependendo do tipo de biomassa utilizada e condições de síntese (ESTEVES et al., 2014).

Como exemplo, na Tabela 1 é apresentada a composição do bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida da casca de eucalipto e da madeira em diferentes temperaturas e tempo de residência. O ácido acético é um dos componentes majoritários da mistura. Em geral o ácido acético está presente em quantidades acima de 12% em massa no bio-óleo (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007).

Tabela 1 - Composição mássica do bio-óleo obtido da casca de eucalipto e da madeira a várias temperaturas. Composição é dada em miligrama de composto por grama de biomassa ($\text{mg}_{\text{composto}}/\text{g}_{\text{biomassa}}$).

Composto	Casca de eucalipto			Madeira
	300 °C	400 °C	500 °C	500 °C
Ciclopentanona	0,00	0,05	0,16	0,19
2-propanona	3,93	8,34	6,16	18,28
Hidroxiacetaldeído	7,00	8,21	2,66	45,45
2 Ácido acético	13,68	27,84	17,73	37,50
Furfural	1,28	2,03	2,35	5,20
Ácido propanóico	0,62	1,16	1,28	1,44
Álcool furfurílico	0,33	0,34	0,43	0,33
2(5H)-furanona	0,74	1,24	1,09	3,94
Guaiacol	0,61	1,85	2,47	1,38
Metil guaiacol	0,16	0,60	1,12	0,63
O-cresol	0,02	0,16	0,57	0,06
Fenol	0,35	1,26	2,59	0,44
Etilguaiacol	0,04	0,14	0,27	0,19
P-cresol	0,09	0,059	1,37	0,17
Eugenol	0,00	0,03	0,09	0,31
Siringol	0,76	1,55	2,37	3,76
Metoxi eugenol (cis)	0,04	0,15	0,40	1,25
Vanilina	0,07	0,16	0,25	0,44
Metoxi eugenol (trans)	0,23	0,70	1,50	1,69
Siringaldeído	0,06	0,23	0,32	7,39
Levoglucozan	4,63	16,03	11,16	32,49
3,5-dimetoxi-4-hidroxi cinamaldeído	0,12	0,24	0,47	1,94

Fonte: MOURANT et al., (2013), p. 404. Reproduzido com permissão – Copyright © 2013, Elsevier. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.018>

Através da adição de água, o bio-óleo pode ser separado em uma fração hidrofóbica (contendo derivados da lignina) e outra aquosa (contendo derivados de carboidratos e aromáticos residuais). Esta fase aquosa normalmente contém açúcares, ácidos orgânicos, hidroxiacetona, hidroxiacetaldeído, furfural, e uma baixa quantia de guaiacol (HU; LU, 2009). O ácido acético se acumula na fase aquosa e esforços têm sido feitos para sua separação da mistura. Têm sido estudados processos que usam membranas de osmose reversa e de nanofiltração (TEELLA; HUBER; FORD, 2011), resinas de troca iônica (SUKHBATAAR et al., 2009), e extração reativa utilizando aminas terciárias (MAHFUD et al., 2008).

A reforma a vapor do bio-óleo (como todo) e das fases aquosa e não aquosa separadas têm sido estudadas (ORTIZ-TORAL et al., 2011). No entanto, o estudo destas reações apresenta dificuldades devido a fatores como alta viscosidade e elevado número de compostos. Dessa forma o bio-óleo é normalmente substituído por compostos oxigenados, que são utilizados como molécula modelo. Além disso, o entendimento da reforma a vapor dos componentes do bio-óleo é essencial para entender o processo de reforma a vapor do bio-óleo (HU; LU, 2009).

Sendo o ácido acético um dos componentes majoritários do bio-óleo, ele é um dos mais utilizados como molécula modelo do bio-óleo para estudos do processo da reforma a vapor (TRANE et al., 2012). A reforma a vapor do ácido acético é muito mais simples do que a do bio-óleo e pode fornecer informações importantes para seleção e otimização de catalisadores para o processo (HU; LU, 2009).

A reação global para reforma a vapor do ácido acético pode ser representada como:

A reação é endotérmica e viável termodinamicamente, sendo favorecida em altas temperaturas (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007).

1.4 Reações paralelas

Apesar da reação de reforma do ácido acético ser favorecida em elevadas temperaturas, muitas outras reações paralelas podem acontecer. Dentre essas reações destacam-se as listadas a seguir (Reação 2 - Reação 16) de acordo com LI et al. (2012) e Goicoechea et al. (2015), sendo muitas dessas reversíveis.

Como a reação de reforma ocorre em altas temperaturas é comum que ocorram reações de decomposição do ácido acético (Reações Reação 2-Reação 7). Essas reações são indesejáveis, pois diminuem a quantidade de H₂ gerado e podem levar à produção de coque e/ou de compostos que podem se transformar em coque.

A cetonização (Reação 7) normalmente tem outras consequências além do consumo de ácido acético: pode ocorrer oligomerização da acetona produzindo coque (Reação 8) (LI et al., 2012). No entanto, ela pode também levar à produção de H₂ via Reação 9.

A Reação 3 (reforma incompleta do ácido acético) em geral tem papel importante em temperaturas mais elevadas para produção de CO (GOICOECHEA et al., 2015). A produção de CO também pode se dar através da decomposição de outros intermediários orgânicos (LI et al., 2012).

Uma das reações mais importante é a reação de deslocamento gás água (Reação 10). Ela é ligeiramente exotérmica e tem os mesmos produtos que a reforma a vapor do ácido acético. Porém, em temperaturas mais elevadas (~700 °C) a reação reversa é favorecida consumindo H₂ e CO₂ (GOICOECHEA et al., 2015). No entanto, elevadas concentrações de CO também pode levar à formação de coque pela reação de Boudouard (Reação 11). Elevado conteúdo de coque e alta seletividade para CO₂ podem indicar que a reação de Boudouard ocorre em extensão apreciável. No entanto, a reação reversa de Boudouard é favorecida em altas temperaturas resultando no consumo de coque. Além disso, em altas temperaturas CO pode ser formado via Reação 12, também consumindo coque.

Em relação ao metano, a Reação 2 é favorecida em baixas temperaturas e pode levar à formação de CH_4 e também de CO_2 . Além dessa, outras reações são passíveis de ocorrer resultando na produção ou consumo de metano (Reação 13 – Reação 16). Todas essas reações são endotérmicas e favorecidas em altas temperaturas, resultando no consumo de CH_4 . Em baixas temperaturas as reações inversas são favorecidas e podem levar ao consumo de H_2 .

O coque é um dos grandes problemas da reforma a vapor do ácido acético. Como já mencionado, o coque pode ser gerado através da decomposição térmica do ácido acético (Reação 4 e Reação 5), a partir da acetona (Reação 8), a partir da reação de Boudouard (Reação 11) e da inversa da Reação 12, que representa a redução do CO e a decomposição do metano (Reação 16). Vale ressaltar que, com o aumento da temperatura a inversa da Reação 11 e da Reação 12 tende a ocorrer consumindo coque.

1.5 Catalisadores de Níquel

Como visto, há muitas reações paralelas indesejáveis passíveis de ocorrer durante o processo de reforma a vapor do ácido acético. Elas podem levar à redução da produção de H_2 e formação de coque, que pode tornar o catalisador inativo. No entanto, apesar de muitas reações estarem envolvidas, as rotas que ocorrem em extensão apreciável dependem das condições de reação e do catalisador utilizado (LI et al., 2012).

Para a reação de reforma a vapor do ácido acético são geralmente utilizados catalisadores metálicos. Porém, apesar de alguns estudos realizados, encontrar

catalisadores mais ativos, mais seletivos para H_2 e com menor formação de coque para esta reação ainda é um desafio para a comunidade científica.

Dentre os catalisadores para reações de reforma destacam-se os materiais a base de níquel. Eles possuem algumas vantagens quando comparados aos metais nobres: o Ni apresenta custo muito menor; possui alta atividade para quebra das ligações C–C e O–H; e também mostra alta seletividade para H_2 por favorecer a combinação de átomos de H adsorvidos na superfície, como já mostrado para a reação de reforma a vapor do etanol, (NI; LEUNG; LEUNG, 2007).

Além disso, Hu e Lu (2010) compararam catalisadores de Ni, Fe, Co e Cu sobre alumina e constataram que os catalisadores de Ni e Co foram mais ativos e altamente seletivos para H_2 na reforma a vapor do ácido acético (HU; LU, 2010). Nesse mesmo estudo o catalisador a base de Ni se mostrou mais estável frente à desativação que o catalisador de Co.

Assim, catalisadores de Ni são considerados bons candidatos para promover a reforma a vapor do ácido acético.

1.6 Influências no desempenho catalítico e formação de coque

A escolha da fase ativa (catalisador) é um passo crucial em reações de reforma. No entanto, vários parâmetros relacionados aos catalisadores podem afetar a formação de coque, a seletividade e a atividade catalítica. Os mais citados incluem: carga do metal (LI et al., 2012); natureza do suporte (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; SANCHEZ-SANCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007); características ácido-base (SANCHEZ-SANCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007); força da interação metal-suporte (CAMPBELL, 2012; MAJEWSKI; WOOD; BUJALSKI, 2013); e tamanho de cristalito (LI et al., 2012; SANCHEZ-SANCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007; ZHANG et al., 2013). Além disso, as condições experimentais geralmente influenciam e devem ser consideradas.

Em relação à carga do metal, An et al. (2011) avaliaram a carga de Ni em catalisadores Ni/ γ - Al_2O_3 em reações de reforma a vapor do ácido acético realizadas a 600 °C. Numa comparação de catalisadores com porcentagem em massa (%m) de 9 a 15%, aqueles com %m = 12% apresentaram maior atividade e menor formação de coque.

A fase ativa desempenha papel crucial nas reações de reforma. No entanto, a maioria dos outros parâmetros mencionados que afetam o desempenho catalítico é determinada pelo suporte. Assim, as propriedades dos suportes são responsáveis por muitas das propriedades dos catalisadores. Além disso, o uso de suportes reduz significativamente o custo dos catalisadores metálicos.

A fase ativa é na maioria das vezes depositada em suportes que apresentam elevada área de superfície para aumentar a exposição dos sítios ativos e obter cristaltos menores. Catalisadores com cristaltos menores apresentam um número maior de sítios expostos, maior energia superficial, assim como podem ocorrer efeitos de confinamento quântico alterando as propriedades eletrônicas (YANG et al., 2015). Dessa forma, catalisadores com cristaltos menores podem se tornar muito mais ativos. Observa-se também que quanto menor o tamanho de cristalito, menos coque tende a ser formado (LI et al., 2012; SANCHEZ-SANCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007). A formação de coque em cristaltos de Ni muito pequeno (< 20 nm) não é energeticamente favorável (PEREÑIGUEZ et al., 2012; ZHANG; LI, 2015).

A natureza do suporte pode ainda alterar significativamente o desempenho catalítico quando ocorrer fortes interações metal-suporte. Tais interações podem reduzir a formação de coque e evitar a sinterização (MAJEWSKI; WOOD; BUJALSKI, 2013) e também podem aumentar muito a atividade catalítica (CAMPBELL, 2012). Além disso, uma vez que grande parte da superfície dos catalisadores impregnados é composta pelo suporte, este pode interagir com os reagentes alterando o desempenho catalítico. Para a reação de reforma a vapor do ácido acético foi demonstrado que a natureza do suporte pode alterar fortemente a energia de ativação (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007).

No caso das propriedades ácido-base, é comum a correlação da quantidade de coque formado com a quantidade dos sítios ácidos (acidez) e com a força ácida (habilidade de um sólido converter uma base neutra adsorvida em seu ácido conjugado (WALLING, 1950)). Catalisadores com características ácidas, em geral, mostraram alta atividade catalítica e alta seletividade para H_2 , porém alta formação de coque (SANCHEZ-SANCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007).

1.7 Suportes

Os estudos sobre a reforma a vapor do ácido acético são relativamente recentes quando comparados às outras reações de reforma, tais como reforma a vapor de metano, de metanol e de etanol. Apesar dos estudos realizados alguns desafios ainda persistem. Como exemplos, embora a interação metal-suporte, o tamanho de cristalito e as características ácido-base sejam as propriedades mais destacadas, não é bem estabelecido qual delas tem maior influência sobre atividade catalítica, seletividade e formação de coque. Além disso, a influência de cada parâmetro pode variar dependendo da temperatura.

Desta forma, a realização de reações de reforma a vapor do ácido acético sobre catalisadores ancorados em suportes com diferentes propriedades se mostra interessante. Para avaliar tais efeitos um grupo de suportes bastante heterogêneos quanto às propriedades mencionadas deve ser utilizado. Além disso, tais suportes devem ter as características fundamentais de um suporte como baixo custo e alta estabilidade térmica. Não obstante, devem ser testados suportes com históricos positivos com relação às reações de reforma. Nesse sentido, alguns suportes merecem destaque.

Suportes de alumina (Al_2O_3) são os mais utilizados pelo baixo preço, alta estabilidade térmica e alta área superficial ($\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). A alumina é, em geral, considerada de caráter ácido (TANABE, 1990), normalmente amorfa e, quando em contato com o Ni, pode formar NiAl_2O_4 resultando em forte interação Ni- Al_2O_3 (LI; CHEN, 1995). Catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 mostraram alta atividade catalítica e alta seletividade para H_2 , porém alta formação de coque (NOGUEIRA et al., 2014). A alta formação de coque sobre estes catalisadores é atribuída principalmente às características ácidas da alumina (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007).

Para reduzir a formação de coque, em geral utilizam-se óxidos com características básicas, como MgO (AUROUX; GERVASINI, 1990). Muitas vezes o MgO é utilizado como aditivo para reduzir acidez dos catalisadores suportados em alumina (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; SANCHEZ-SANCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007). Além disso, o MgO tem a mesma estrutura cristalina do NiO (precursor do Ni) e o Mg^{2+} tem raio iônico similar ao Ni^{2+} e na maioria das vezes

formam solução sólida (PARMALIANA et al., 1990). A formação de solução sólida resulta em forte interação entre o níquel e o óxido de magnésio.

Óxidos de metais de transição como ZrO_2 e TiO_2 em geral possuem características ácidas e básicas intermediárias (TANABE, 1990). O ZrO_2 para suporte catalítico comercial (Alfa Aesar) tem área superficial intermediária aos outros óxidos ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$). Além disso, catalisadores com 16% em massa de Ni suportado em ZrO_2 quando aplicados à reforma a vapor do ácido acético mostraram alta seletividade para H_2 com baixa formação de coque (LI et al., 2012). Por outro lado, na literatura não foram encontrados catalisadores de Ni suportados em TiO_2 aplicados à reforma a vapor do ácido acético. Além disso, a forte interação Ni- TiO_2 nesses catalisadores reduziu a formação de coque na reforma a vapor do etanol (NICHELE et al., 2014).

Neste contexto, buscou-se determinar a influência das diferentes propriedades de catalisadores de Ni, oriundas das propriedades de diferentes suportes, no processo de reforma a vapor do ácido acético.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos

Avaliar a influência das propriedades dos suportes em catalisadores de Ni na reação de reforma a vapor do ácido acético.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar catalisadores de Ni suportados em sólidos com diferentes propriedades eletrônicas, estruturais e morfológicas: MgO, ZrO₂, TiO₂ e Al₂O₃.
- Caracterizar as propriedades dos catalisadores antes e após o processo catalítico.
- Monitorar *in situ* o comportamento térmico desses materiais utilizando a técnica de difração de raios X.
- Correlacionar as propriedades dos catalisadores com propriedades catalíticas evidenciando o efeito do suporte.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental consistiu nas seguintes etapas:

- Escolha ou preparação de suportes e caracterização dos mesmos;
- Preparação e caracterização dos catalisadores;
- Testes catalíticos e caracterização dos produtos de reação.

3.1 Reagentes

Água destilada

Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth; $\tau > 27\%$
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar; 97%
Nitrato de magnésio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar; 98%
Óxido de zircônio p/ suporte catalítico	ZrO_2	Alfa Aesar
Titânia	TiO_2 – P25	Degussa
Alumina	Al_2O_3	Alfa Aesar

3.2 Suportes utilizados

Como suportes foram utilizados os seguintes óxidos binários: MgO , ZrO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 . Foram utilizados óxidos comerciais, exceto para o MgO , que foi preparado.

3.2.1 Preparação do óxido de magnésio

Na preparação do MgO foi utilizado o método de precipitação com hidróxido. Nessa rota tem-se a hidrólise do nitrato de magnésio com hidróxido de amônio com formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que na calcinação é convertido em MgO .

0,1 mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi solubilizado em 100 mL de água. Para a precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi adicionado lentamente 34 mL de NH_4OH concentrado (vazão ~ 4 mL/min) sob agitação constante. A solução coloidal foi envelhecida por 24 h sob agitação constante, e então filtrada. Em seguida, a solução foi seca em estufa por 24 h a 110 °C. Para conversão de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO , o material foi calcinado sob fluxo de ar a 700 °C por 3 h com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3 Preparação dos catalisadores

O primeiro passo consistiu na obtenção de NiO suportado nos diferentes óxidos. Para isso foi utilizado método de impregnação via úmida. Dissolveu-se o precursor de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água e em seguida adicionou-se o suporte na forma de pó. Foi utilizada uma massa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de forma a obter 10%Ni⁰ (%m/m) em relação à massa do suporte. A massa de água utilizada corresponde a 10 vezes a massa do suporte. A mistura permaneceu a 70 °C sob agitação constante até formar uma pasta. O material foi seco em estufa a 110 °C por aproximadamente 20 h. Com a evaporação do solvente tem-se o ancoramento do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ no suporte. Em seguida o material foi calcinado a 600 °C por 3 h com rampa de aquecimento de 10 °C por minuto. Com a calcinação o nitrato de níquel é convertido em NiO (ancorado nos óxidos).

Antes dos testes catalíticos o NiO foi convertido a Ni⁰ *in situ* para obtenção de Ni⁰ ancorado nos diferentes óxidos, como será visto no item 3.6.

3.4 Caracterização dos suportes e catalisadores

3.4.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A composição química dos catalisadores influencia no desempenho catalítico. Assim, a análise de EDX foi realizada para uma investigação experimental da composição dos principais elementos presentes.

Para a análise de Energia Dispersiva de raios X (EDX) dos precursores catalíticos foram feitas pastilhas, que permite maior homogeneidade da amostra. As amostras na forma de pó foram compactadas sob pressão de aproximadamente 40 kN durante 30 s em uma prensa Shimadzu. Em seguida as pastilhas foram colocadas no suporte, que continha uma fita dupla face de carbono para fixação. Então foram realizadas medidas em três diferentes regiões da amostra. A área analisada foi de 320 x 320 µm de amostras com espessura de aproximadamente 1 mm.

As análises foram realizadas em um equipamento *EDX LINK ANALYTICAL*, (Isis System Series 300), com detector de *SiLi Pentafet*, janela ultrafina ATW II (*Atmosphere Thin Window*), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10

mm², acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Foi utilizado um padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 3,12A e *I probe* de 1,5 nA.

3.4.2 Fisissorção de nitrogênio

A análise de fisissorção de nitrogênio foi realizada para estimar a área de superfície, distribuição de diâmetro de poros dos materiais, assim como para inferir sobre a estrutura de poros.

O método baseia-se no volume de nitrogênio necessário para formar uma monocamada de moléculas adsorvidas na superfície. Este volume pode então ser calculado pela equação de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e convertido em área.

As amostras foram inicialmente aquecidas a 120 °C durante 5 h sob vácuo para eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida foi realizada a adsorção de N₂ na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) variando a pressão relativa (p/p_0).

3.4.3 Redução à temperatura programada com H₂ (RTP-H₂)

Os ensaios de RTP-H₂ foram realizados para determinar as temperaturas de redução dos catalisadores e avaliar como a natureza dos diferentes suportes altera o processo de redução do níquel, como resultado de diferentes interações.

O método baseia-se na medida do consumo de H₂ (gás redutor) enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. O consumo de H₂ é proporcional à quantidade de óxido que sofre a redução. O processo de redução é representado pela Reação 17.

As medidas foram realizadas em um equipamento *Micromeritics* modelo *ChemiSorb 2750*. As amostras foram previamente aquecidas a 150 °C por 30 minutos para remoção de água. Foram utilizadas 60 mg de amostra para as análises. Os ensaios foram realizados com fluxo de 10% de H₂/Ar a uma taxa de 25 mL/min. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.4.4 Dessorção a Temperatura Programada (DTP-H₂)

As análises de DTP-H₂ foram utilizadas para estimar a dispersão metálica, que mostra a porcentagem de átomos de Ni⁰ acessível às moléculas de adsorbato (Equação 1).

O método baseia-se na medida da quantidade de moléculas de H₂ desorvidas após a quimissorção nas amostras reduzidas. A quantidade de moléculas adsorvidas é proporcional ao número de sítios metálicos acessíveis na superfície.

Foi utilizado um equipamento do tipo Micrometrics (*ChemiSorb 2750*). As amostras foram colocadas em reator de quartzo em forma de U, então foram reduzidas nas respectivas temperaturas de redução por 30 min com uma mistura de 10% H₂/Ar com vazão de 25 mL/min. Em seguida a temperatura foi reduzida a aproximadamente 25 °C (temperatura ambiente) sob fluxo de He com vazão 25 mL/min. Após isso a quimissorção foi realizada a temperatura ambiente por 30 min em um fluxo de 25 mL/min de 10% H₂/Ar. Em seguida foi passado argônio com um fluxo de 20 mL/min por 18 h para retirada de moléculas de H₂ fisissorvidas. Por último, a dessorção foi realizada com argônio com fluxo de 20 mL/min indo da temperatura ambiente até 800 °C com rampa de 10 °C/min.

Para os cálculos foi considerado que a estequiometria de adsorção (H_{adsorvido}/Ni_{superfície}) é igual a 1 e a densidade de sítios ativos superficiais de 1,54 x 10¹⁹ m⁻².

Equação 1:
$$D_M (\%) = \frac{n_{\text{sítios de Ni acessíveis}}}{n_{\text{Ni total}}} \times 100$$

3.4.5 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)

A espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda de absorção do Ni (XANES) foi utilizada para extrair informações relacionadas ao estado de oxidação e ambiente químico dos materiais.

A absorção de raios X pelo átomo absorvedor se dá com excitação de elétrons internos para níveis desocupados. A região XANES compreende a região próxima da borda de absorção. Para energias pouco acima da borda o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados acima do nível de Fermi. Assim

fornece informações sobre a estrutura eletrônica. Na região XANES a probabilidade de ocorrer espalhamentos múltiplos do fotoelétron com átomos vizinhos ao absorvedor é alta. Desta forma, o espectro XANES fornece informações da geometria local do sítio onde está inserido o absorvedor (NEVES, 2006) .

As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas - SP. As medidas na borda K do Ni (8333 eV) foram feitas em uma linha contendo um monocromador de silício (220). Os espectros foram calibrados com uma folha de Ni metálico. Para as análises dos dados de XANES utilizou-se o pacote de softwares Athena e Artemis IFEFFIT.

3.4.6 Difratometria de raios X *in situ* (DRX-H₂)

Difração de raios X *in situ* foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes e avaliar a evolução das fases com a temperatura em atmosfera redutora (H₂).

Essas informações são obtidas a partir da radiação X difratada pelos planos atômicos do cristal. Esses planos atuam como uma grade de difração em 3 dimensões para os raios X. Os planos atômicos (e padrão de difração) variam de acordo com a estrutura do material e podem ser usados para caracterização estrutural.

As medidas de difração de raios X *in situ* foram realizadas no LNLS, usando difratômetro *Huber*, com comprimento de onda de 1,5498 Å. Foram realizadas análises na região de $2\theta = 20$ a 85° e na região de $2\theta = 35$ a 55° . Neste último intervalo foi acompanhado o processo de redução dos catalisadores em função da temperatura e tempo. No processo de redução o material foi aquecido em um forno tubular em atmosfera de H₂ (5% H₂/He com vazão de 100 mL min⁻¹) com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A determinação das fases cristalinas foi realizada com o uso do programa *Crystallographica Search Match* através da comparação com os padrões da base JCPDS.

3.5 Caracterização do coque

3.5.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

A Análise Termogravimétrica dos catalisadores após as reações foi realizada para obtenção de informações a respeito do ordenamento e da quantidade de coque produzida.

Na análise termogravimétrica a massa da amostra é computada enquanto o material é submetido à uma programação controlada de temperatura. Perdas de massa relacionadas ao carbono correspondem à eliminação do mesmo na forma de CO_2 (gaseificação). A ordem estrutural do coque pode ser mensurada pela temperatura de gaseificação: quanto maior a temperatura de gaseificação, mais ordenada é a estrutura do coque (PARK; KEANE, 2004).

As análises termogravimétricas das amostras após reação foram realizadas em um equipamento TG/DTA, na faixa de temperatura de 25 até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético utilizando um cadinho de alumina contendo 14 mg de amostra. Para as análises a 500 °C foi utilizado um aparelho TGA/DSC da Mettler Toledo. Para as análises a 600 °C foi utilizado um equipamento DTG-60H Shimadzu.

A quantidade de massa de carbono foi determinada pela subtração da massa de carbono gaseificado da massa total de material após a reação (catalisador + coque + lâ de quartzo usada para apoiar o catalisador).

3.5.2 Difractometria de raios X do coque (DRX)

As análises foram realizadas para averiguar a presença de coque do tipo grafítico após a reação.

O espaçamento basal referente ao plano cristalográfico (002) do carbono difrata a radiação X gerando um pico em torno de $2\theta = 26^\circ$. Tais picos estão relacionados a carbono grafítico (CARUSO et al., 1989).

Foi utilizado um difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance. As amostras na forma de pó foram submetidas à radiação X com comprimento de onda de 1,5406 Å, operando com 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 um tempo de irradiação de 0,5 s.

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para estudo da morfologia dos precursores catalíticos e para identificação visual dos tipos de depósitos de coque.

As amostras foram dispersas em uma fita adesiva dupla face fixada sobre o suporte metálico. Em seguida as amostras foram recobertas com cerca de 10 nm de ouro em um metalizador por pulverização catódica e então realizadas as análises. As micrografias foram obtidas em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 20 kV.

3.6 Testes catalíticos

As reações foram realizadas sobre os catalisadores após a redução em um reator de leito fixo. A quantidade de reagente, assim como a quantidade e natureza dos principais produtos foram medidos para o cálculo de atividade e seletividade. A temperatura de reação foi mantida constante durante todo o processo.

Um esquema da linha é representado na Figura 1. A mistura água/ácido acético é conduzida por uma bomba de baixa vazão até o vaporizador. No vaporizador a mistura líquida é convertida em gás e direcionada ao reator (em fluxo descendente) situado dentro de um forno. Após sair do reator, a mistura é enviada para um condensador que separa a fase líquida da fase gasosa. A identificação e quantificação dos gases formados durante a reação é realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a linha de reação. A fase líquida fica retida no condensador até o final da reação, e depois é analisada por cromatografia a gás.

Figura 1 - Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.

Fonte: Autoria própria

Antes da reação 150 mg dos precursores catalíticos ($\text{NiO}/\text{suporte}$) foram reduzidos *in situ* com H_2 (30 mL min^{-1}) nas respectivas temperaturas de redução por 30 min com taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Foi utilizada uma mistura água/ácido acético (razão molar 2:1) com vazão de alimentação de $3,5\text{ mL h}^{-1}$. A mistura foi vaporizada a $180\text{ }^\circ\text{C}$ antes de ser alimentada ao reator tubular de quartzo com fluxo descendente contendo o catalisador. As reações foram conduzidas a pressão atmosférica, nas temperaturas de 500 e $600\text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 h.

Os produtos gasosos de reação (H_2 , CO_2 , CH_4 , CO e C_2H_4) foram analisados em linha, utilizando um cromatógrafo a gás equipado com dois canais. O primeiro canal possui uma coluna Porapak-N que foi utilizada para separação do CO_2 , C_2H_4 , N_2 , CO e CH_4 . O segundo canal possui apenas uma Peneira Molecular 13X destinada à separação de H_2 e CH_4 . Para cada canal foi utilizado um detector de condutividade térmica (TCD).

A fase líquida (retida no condensador até o final da reação) foi analisada por cromatografia a gás. Foi utilizado um cromatógrafo a gás com um detector FID, utilizando H_2 como gás de arraste, e coluna capilar HP-FFAP operando entre 25 e

260 °C. Para quantificação do ácido acético, reagente e principal composto condensável, foram construídas curvas analíticas com padrões de ácido acético.

A conversão percentual do ácido acético após as reações foi determinada usando a Equação 2:

$$\text{Equação 2} \quad \text{Conversão (\%)} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH total}} - n_{\text{CH}_3\text{COOH residual}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH total}}} \times 100$$

Sendo $n_{\text{CH}_3\text{COOH total}}$ o número de mols de ácido acético alimentado e $n_{\text{CH}_3\text{COOH residual}}$ o número de mols de ácido acético que não reagiu.

A seletividade para i (sendo $i = \text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$ e CO_2) foi calculada pela Equação 3:

$$\text{Equação 3} \quad \text{Seletividade (i)} = \frac{n_{i \text{ produzido}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH convertido}}}$$

Sendo $n_{i \text{ produzido}}$ o número de mols de i produzido e $n_{\text{CH}_3\text{COOH convertido}}$ o número de mols de ácido acético convertido.

3.7 Notação utilizada

A notação utilizada para os suportes (óxidos de partida), os precursores catalíticos (material após impregnação), os catalisadores (após redução) e materiais carbonáceos após reações são dadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Materiais e notação utilizada. Os suportes consistem de óxidos binários. Os precursores consistem de NiO impregnado nos diferentes óxidos. Os catalisadores são formados por Ni^0 ancorado nos respectivos suportes. O material carbonáceo se refere ao coque formado sobre os respectivos catalisadores numa dada temperatura de reação.

Suporte	Precursor catalítico	Catalisador (após redução)	Material carbonáceo após reação a 500 °C	Material carbonáceo após reação a 600 °C
MgO	NiO/MgO	10Ni/MgO	10Ni/MgO_C500	10Ni/MgO_C600
ZrO ₂	NiO/ZrO ₂	10Ni/ZrO ₂	10Ni/ZrO ₂ _C500	10Ni/ZrO ₂ _C600
TiO ₂	NiO/TiO ₂	10Ni/TiO ₂	10Ni/TiO ₂ _C500	10Ni/TiO ₂ _C600
Al ₂ O ₃	NiO/Al ₂ O ₃	10Ni/Al ₂ O ₃	10Ni/Al ₂ O ₃ _C500	10Ni/Al ₂ O ₃ _C600

Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Foram realizadas análises EDX dos precursores catalíticos (NiO/suporte) para determinação da quantidade de Ni nas amostras. A porcentagem de Ni em massa nos materiais é dada na Tabela 3 juntamente com os desvios padrão. A composição química dos catalisadores está próxima ao valor nominal mostrando a eficiência do método de síntese. Além disso, os valores dos desvios padrão são relativamente baixos.

A maior discrepância no valor da composição para NiO/Al₂O₃ em comparação ao valor nominal pode estar relacionada a erros no processo de síntese. Além disso, pode também estar associada à menor homogeneidade da amostra, como indicado pelo seu maior desvio padrão.

Tabela 3 - Composição nominal em porcentagem em massa (%m/m) de Ni e composição real dos catalisadores a partir da análise EDX, seguidas pelo respectivo desvio padrão. A composição real e desvio padrão se referem à média obtida da análise em 3 pontos diferentes de cada amostra.

Catalisador	Composição nominal (% m/m) de Ni	Composição real (% m/m) de Ni	Desvio padrão
NiO/MgO	10	9,9	0,1
NiO/ZrO ₂	10	9,5	0,2
NiO/TiO ₂	10	9,1	0,6
NiO/Al ₂ O ₃	10	11,8	0,8

Fonte: Autoria própria

4.1.2 Fisissorção de nitrogênio

A análise de fisissorção de nitrogênio foi realizada para estimar a área superficial, distribuição de diâmetro e tipo da estrutura de poros dos materiais (Tabela 4).

Para os suportes observa-se que MgO e TiO₂ apresentaram áreas superficiais muito menores do que os demais suportes. Como será visto a frente, a maior área superficial do Al₂O₃ favoreceu a obtenção de catalisadores com maior dispersão metálica.

Com a impregnação e calcinação houve redução da área superficial dos materiais. Isso normalmente ocorre devido a entupimento de poros. Pode ocorrer também a redução da área superficial dependendo do tamanho de partículas de NiO formadas na superfície. Após impregnação, apenas o precursor catalítico suportado em alumina (NiO/Al₂O₃) apresentou área superficial bastante elevada comparado aos demais.

As isotermas, dadas na Figura 2, podem ser usadas para classificar o tipo de poro dos materiais de acordo com a IUPAC (SING, 1985). No caso NiO/MgO e NiO/TiO₂ (Figura 2a e Figura 2c) podem ser classificadas como sendo do tipo mista entre o tipo III e V. Esse tipo de isoterma é menos comum e está relacionada à interações muito fracas. O "loop" de histerese identificado foi do tipo H3 que é geralmente característico de sólidos constituído de aglomerados de partículas em forma de placas, resultando em poros na forma de fendas com tamanho não uniforme (LEOFANTI et al., 1998).

As isotermas dos precursores catalíticos NiO/Al₂O₃ e NiO/ZrO₂ podem ser classificadas como tipo IV, conforme a classificação da IUPAC (SING, 1985). Esse tipo de isoterma é característico de materiais mesoporosos (SING et al., 1985). A presença de histerese do tipo H1 em pressões relativamente altas ($P/P^0 > 0,6$) indica a presença de poros regulares com formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas (RODELLA, 2001). Nesse caso, a condensação para NiO/Al₂O₃ ocorre em pressões relativas menores que para NiO/ZrO₂ indicando tamanho de poro menor (SING, 1985).

Os materiais podem ainda ser classificados de acordo com o diâmetro de poro: microporosos (< 20 Å); mesoporosos (de 20 a 500 Å); macroporosos (> 500 Å). Aqui, observa-se que todos se enquadram como mesoporosos, porém diferindo entre eles. A ordem quanto ao diâmetro médio de poro é:

Tabela 4 - Área específica (A_{BET}) dos suportes e precursores catalíticos determinadas por BET e diâmetro de poros (d_{max}) obtidos a partir do máximo da distribuição de tamanho de poros dos precursores catalíticos.

Suporte	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Precursor catalítico	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	d_{max} (Å)
MgO	31	NiO/MgO	35	206
ZrO ₂	106	NiO/ZrO ₂	36	61
TiO ₂	47	NiO/TiO ₂	23	139
Al ₂ O ₃	220	NiO/Al ₂ O ₃	196	40

Fonte: Autoria própria

Figura 2 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de poros dos precursores catalíticos.

Fonte: Autoria própria.

Analisando-se as áreas superficiais observa-se uma queda brusca da área do suporte ZrO₂ ($106 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) em relação a área do NiO/ZrO₂ ($36 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), quando comparado aos demais materiais. Observando-se as isotermas de ZrO₂ e NiO/ZrO₂ verifica-se que, apesar de ambas se assemelharem com isotermas do tipo IV, ocorre

uma mudança significativa na forma das isotermas com a impregnação (Figura 3). A condensação capilar se inicia em valores menores de P/P^0 para ZrO_2 . O deslocamento da histerese para maiores valores de P/P^0 com a calcinação indica a presença de poros com maior diâmetro, provavelmente devido ao entupimento dos poros menores. Esse resultado corrobora os dados de distribuição de poros obtida.

A forma das histereses também difere: para ZrO_2 se assemelha com a do tipo H3; para NiO/ZrO_2 se assemelha mais com a do tipo H1. Este resultado indica que ocorre mudança na forma dos poros, que passa de poros em forma de fendas com tamanho não uniforme (LEOFANTI et al., 1998) para poros regulares com formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas (RODELLA, 2001).

Figura 3 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de poros para o suporte ZrO_2 e precursor catalítico NiO/ZrO_2 .

Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Redução à temperatura programada com H_2 (RTP- H_2)

Os perfis de RTP- H_2 são mostrados na Figura 4. Há presença de picos em diferentes faixas de temperatura indicando diferentes graus de interação entre o Ni e o suporte. A notação f, m e F se refere às interações fraca, média e forte entre o Ni e o suporte, respectivamente.

O precursor NiO/MgO não apresentou picos de redução entre 25 e 1000 °C tão nítidos quando comparado aos outros precursores. No entanto, com a ampliação da figura, apresentada na parte superior da Figura 4, pode-se visualizar os picos.

Tais picos indicam interações fraca, média e forte. A forte interação para esse tipo de material normalmente ocorre devido à formação de solução sólida substitucional ($\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$) (PARMALIANA et al., 1990). Uma vez que MgO e NiO apresentam a mesma estrutura cristalina (cúbica de face centrada) e o Ni^{2+} e Mg^{2+} apresentam a mesma carga e raios iônicos similares é muito comum ocorrer a substituição de átomos de Mg^{2+} na rede por átomos de Ni^{2+} . Embora seja mais difícil a redução desse material, a forte interação evita a formação de cristalitos maiores e a sinterização durante a reação.

O catalisador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou elevada temperatura de redução (815°C) indicando forte interação Ni-suporte. Para esse tipo de material geralmente a forte interação indica a formação de aluminato de níquel do tipo espinélio (NiAl_2O_4) (LI; CHEN, 1995).

Os catalisadores $10\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ e $10\text{Ni}/\text{TiO}_2$ mostraram apenas fraca e média interação. No entanto, $10\text{Ni}/\text{TiO}_2$ apresentou interações mais forte que $10\text{Ni}/\text{ZrO}_2$.

Figura 4 - Perfil de redução à temperatura programada (RTP- H_2) para os diferentes catalisadores. Na parte superior é apresentada a ampliação do perfil de redução do catalisador $10\text{Ni}/\text{MgO}$.

Fonte: Autoria própria

A interação fase ativa-suporte pode influenciar as propriedades catalíticas e a formação de coque. Para os catalisadores aqui preparados a ordem decrescente de interação do Ni com o suporte foi:

Com bases nos picos de RTP-H₂ foram escolhidas as temperaturas de redução para os catalisadores (Tabela 5).

Tabela 5 - Temperaturas usadas na ativação dos catalisadores (T_A) antes dos testes catalíticos.

Sistema	T_A (°C)
10Ni/MgO	900
10Ni/ZrO ₂	560
10Ni/TiO ₂	615
10Ni/Al ₂ O ₃	815

Fonte: Autoria própria.

4.1.4 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)

A espectroscopia XANES foi utilizada para obter informações relacionadas ao estado de oxidação e ambiente químico dos materiais.

Para os precursores catalíticos, exceto para o NiO/MgO, os espectros na região XANES são similares aos do óxido de níquel (Figura 5a). Apresentaram as absorções características do NiO em 8334, 8351, 8367 e 8400 eV. O precursor catalítico NiO/MgO apresentou absorções diferentes do padrão de NiO, como indicado pelas setas em 8343, 8357 e 8392 eV.

Para os catalisadores – exceto para o 10Ni/MgO – os espectros são similares ao da folha Ni metálico padrão (Figura 5b). Após o processo de redução teve-se o desaparecimento dos picos característicos do NiO e aparecimento das absorções referente ao Ni metálico em 8335, 8349, 8359 e 8382 eV. Estas absorções caracterizam a presença de Ni⁰ nesses catalisadores.

Figura 5 - Espectros XANES na borda K do níquel. (a) Espectros para precursores catalíticos e óxido de níquel. (b) Espectros para catalisadores, óxido de níquel e níquel metálico.

Fonte: Autoria própria

Como já referido, os espectros das amostras contendo Mg diferem marcadamente dos padrões NiO e Ni metálico. Este fato sugere que o Ni está em ambiente químico diferente. Comparando o espectro do catalisador NiO/MgO com os espectros de soluções sólidas estudadas por Kuzmin (1995) observa-se grande semelhança com os materiais de baixas concentrações de Ni (Figura 6a e Figura 6b). Aqui, para o precursor catalítico NiO/MgO a composição da solução sólida $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ poderá ter no máximo $c \leq 0,064$ (valor se refere à fração molar do Ni em relação ao Mg, determinada por EDX). Porém, é provável que nem todo o Ni presente forme solução sólida. A semelhança entre os espectros do precursor NiO/MgO e as soluções sólidas obtidas por Kuzmin et al. (1995) indica a presença de solução sólida no NiO/MgO corroborando os dados de RTP- H_2 .

Comparando os espectros do precursor catalítico NiO/MgO e do catalisador 10Ni/MgO (Figura 6a) observam-se mudanças que indicam a presença de Ni^0 em 10Ni/MgO. Observa-se, principalmente, a presença de uma absorção em 8335 eV característica do Ni metálico. E também ocorreram deslocamentos de alguns picos para menores eV, como o pico em 8392.

Figura 6 - Espectros XANES na borda K do níquel. (a) Espectros para o precursor catalítico NiO/MgO, catalisador 10Ni/MgO, NiO e níquel metálico. (b) Espectros para soluções sólidas em várias composições estudadas por Kuzmin et al. (1995).

Fonte: Autoria própria.

Fonte: KUZMIN et al., (1995), p. 9359.
Reproduzido com permissão – Copyright ©
1995, IOP Publishing.

<http://stacks.iop.org/0953-8984/7/i=48/a=023>

Como visto no RTP- H_2 , para o precursor $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ os dados sugerem a presença de aluminato de níquel (NiAl_2O_4). A semelhança entre os espectros do precursor catalítico $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e do padrão NiAl_2O_4 corrobora essa informação (parte superior da Figura 7). Entre as semelhanças pode-se destacar uma absorção em torno de 8420 eV característica do Ni em NiAl_2O_4 (indicada pela seta) que não aparece no espectro do padrão NiO. Além disso, houve deslocamento do pico em 8351 eV, no qual a amostra mostrou absorção entre os picos de NiO e NiAl_2O_4 . Assim, provavelmente há a presença de NiO e NiAl_2O_4 no precursor $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Figura 7 - Espectros XANES na borda K do níquel do precursor catalítico $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, do catalisador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, do padrão de NiAl_2O_4 , do NiO e do níquel metálico.

Fonte: Autoria própria

4.1.5 Difratometria de raios X *in situ* com H_2 (DRX- H_2)

Foram realizadas análises dos suportes, precursores catalíticos e catalisadores. As fases observadas em cada difratograma estão descritas na Tabela 9 (Anexo 1), e foram atribuídas por comparação com dados de referência da base JCPDS.

4.1.5.1 Sistema Ni-MgO

Na Figura 8a são mostrados os difratogramas do suporte (MgO), do precursor catalítico (NiO/MgO) e do catalisador ($10\text{Ni}/\text{MgO}$).

Os difratogramas do suporte (MgO) e do precursor catalítico (NiO/MgO) são muito similares. No processo de calcinação do material impregnado, NiO em MgO , normalmente ocorre a formação de uma solução sólida substitucional $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$. O Ni^{2+} substitui o Mg^{2+} na rede cristalina. A ocorrência da solução sólida implica na

alteração dos parâmetros de rede e das distâncias interplanares e, consequentemente, da posição dos picos no difratograma.

O Ni^{2+} tem raio iônico menor que o Mg^{2+} , 0,70 e 0,72Å, respectivamente (PATNAIK, 2003), e a substituição de Mg^{2+} por Ni^{2+} resulta em deslocamentos dos picos para a direita devido à redução da distância interplanar. No entanto, estes deslocamentos não foram observados (Figura 8b). A ausência de deslocamentos para direita pode estar relacionada à composição. O parâmetro de rede para a solução sólida pode ser calculado pela Lei de Vegard (Equação 4) (VEGARD, 1921)

$$\begin{aligned}\text{Equação 4} \quad a_{\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}} &= c \cdot a_{\text{NiO}} + (1 - c)a_{\text{MgO}} \\ a_{\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}} &= 0,064 \times 4,1771 + (1 - 0,064)4,2122 \\ a_{\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}} &= 4,2100\end{aligned}$$

Observa-se que o valor calculado para a solução sólida (4,2100 Å) está muito próximo do valor do parâmetro de rede do MgO (4,2122 Å; PDF 45-946) comparado ao do NiO (4,1771 Å; PDF 47-1049). Assim, os picos da solução sólida $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ e do NiO devem ser muito próximos.

Durante o processo de redução ocorreram deslocamentos dos picos para a esquerda (Figura 8c). Esses deslocamentos são atribuídos ao efeito térmico. Ao aumentar a temperatura tem-se o aumento na vibração dos átomos e isso leva à expansão da célula unitária e do aumento das distâncias interplanares (RUPPIN, 1971). Como consequência do aumento das distâncias interplanares tem-se os deslocamentos dos picos de difração para menores ângulos de Bragg.

A exposição prolongada do precursor à temperatura de 900 °C sob atmosfera redutora resultou no aparecimento de picos em $2\theta = 44,4$ (111) e $51,7^\circ$ (200) referentes ao Ni^0 (PDF 4-850) (Parte superior da Figura 8c e Figura 8d).

4.1.5.2 Sistema Ni-ZrO₂

Para o suporte ZrO₂ e os outros materiais contendo zircônia (NiO/ZrO₂ e 10Ni/ZrO₂) foram identificadas as fases monoclinica (PDF 37-1484) e tetragonal (PDF 50-1089) da zircônia (Figura 9a).

Além dos picos característicos da zircônia, para o precursor catalítico NiO/ZrO₂ foi verificada a presença dos picos característicos do NiO em $2\theta = 37,3$ (111); $43,6$ (200) e 63° (220) (PDF 47-1049).

Para o catalisador 10Ni/ZrO₂ foi verificada a presença de picos de difração referentes ao Ni⁰ em $2\theta = 44,4$ (111) e $51,7^\circ$ (200) (PDF 4-850) e ausência dos picos característicos de NiO (Figura 9b).

Não foi identificada a formação de nenhuma outra fase que indique forte interação entre o Ni-suporte corroborando os dados do RTP-H₂.

Figura 8 - Difratomogramas dos materiais contendo MgO. (a) Difratomogramas do suporte, do precursor catalítico e do catalisador. (b) Difratomogramas para comparação do suporte e do precursor catalítico. (c) Acompanhamento da redução com aumento da temperatura sob fluxo de H₂. (d) Ampliação do difratograma do catalisador 10Ni/MgO após redução.

Fonte: Autoria própria.

Figura 9 - Difratogramas das amostras contendo ZrO_2 : (a) Comparação do suporte, precursor catalítico e catalisador. (b) Acompanhamento da redução com o aumento da temperatura sob fluxo de H_2 .

Fonte: Autoria própria.

4.1.5.3. Sistema Ni-TiO_2

Para os diferentes sistemas (suporte, precursor e catalisador) foram identificadas as fases rutilo (PDF 21-1276) e anatase (PDF 21-1272) da titânia (Figura 10a).

Para o precursor catalítico (NiO/TiO_2) não foram observados os picos característicos do NiO . No entanto, estão presentes picos correspondentes à fase ternária NiTiO_3 ($2\theta = 24,3; 33,3; 49,8$ e $57,9^\circ$ / PDF 33-960). A presença da fase ternária NiTiO_3 explica a maior temperatura de redução do NiO/TiO_2 comparado ao NiO/ZrO_2 obtidas no RTP- H_2 .

Com o aquecimento em torno de 615°C sob atmosfera redutora ocorreu o aparecimento dos picos característicos de Ni^0 ($2\theta = 44,4$ e $51,7^\circ$ / PDF 4-850) e desaparecimento dos picos da fase ternária (Figura 10b). Com o aquecimento o Ni^{2+} sai da rede da fase ternária formando Ni^0 .

Figura 10 - Difratogramas das amostras contendo TiO_2 : (a) Comparação do suporte, precursor catalítico e catalisador. (b) Acompanhamento da redução com o aumento da temperatura sob fluxo de H_2 .

Fonte: Autoria própria.

4.1.5.3 Sistema $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Na Figura 11a observa-se que todos os difratogramas apresentaram halos de difração referentes à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em $2\theta = 37,3$; $45,8$ e $66,3^\circ$.

No difratograma do precursor $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ não foi detectado picos de difração referentes ao NiO , provavelmente devido à formação da fase NiAl_2O_4 como sugerido pelos dados de RTP- H_2 e XANES. Outro indício da formação dessa fase é o deslocamento dos halos para menores ângulos de Bragg.

O aquecimento a partir de temperaturas acima de 700°C resultou no aparecimento dos picos referentes ao Ni^0 para o catalisador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 44,4$ e $51,7^\circ$ / PDF 4-850) (Figura 11b).

Figura 11 - Difratoograma das amostras contendo Al_2O_3 : (a) Comparação do suporte, precursor catalítico e catalisador. (b) Acompanhamento da redução com aumento da temperatura sob fluxo de H_2 .

Fonte: Autoria própria

4.1.6 Dessorção à Temperatura Programada (DTP- H_2)

Na Tabela 6 são apresentadas as dispersões metálicas para os diferentes catalisadores. Observa-se uma dispersão metálica muito maior para o catalisador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (18%) quando comparado aos outros catalisadores. O valor é considerado alto, uma vez que indica que aproximadamente 18% do níquel está acessível na superfície do catalisador como Ni^0 . A maior dispersão metálica para o catalisador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se deve provavelmente a presença de cristalitos de Ni^0 menores, devido à forte interação $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ e elevada área superficial do suporte Al_2O_3 .

O catalisador $10\text{Ni}/\text{MgO}$ possui dispersão metálica menor (10%) que o catalisador $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ devida à dificuldade de redução do Ni^{2+} na solução sólida $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$. Porém, a forte interação permite a obtenção de cristalitos pequenos e também evita a sinterização.

Os catalisadores $10\text{Ni}/\text{TiO}_2$ e $10\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ apresentaram dispersão metálica intermediária, 5 e 7%, respectivamente. A dispersão metálica é maior para o catalisador suportado em zircônia como resultado da maior área superficial da ZrO_2 em relação à TiO_2 (106 e 47 m^2/g respectivamente).

Dessa forma, elevada área superficial e forte interação Ni-suporte foram fundamentais para obtenção de catalisadores com elevada dispersão metálica.

Tabela 6 - Dispersão metálica dos catalisadores.

Catalisadores	Dispersão metálica (%)
10Ni/MgO	10
10Ni/ZrO ₂	7
10Ni/TiO ₂	5
10Ni/Al ₂ O ₃	18

Fonte: Autoria própria.

4.2 Caracterização do coque

4.2.1 Difração de Raios X do Coque

O coque formado durante as reações pode ser classificado de acordo com sua aparência e estrutura (TRIMM, 1982):

- *Grafítico (grafite laminar)*: possui estrutura próxima a do grafite ideal, com seus planos basais orientados paralelamente à superfície de deposição.
- *Amorfo (não orientado)*: são constituídos de cristalitos pequenos sem orientação com o substrato. São produzidos sob condições que favorecem alta saturação de carbono no metal.
- *Filamentoso (fibroso)*: são geralmente longos, finos e tem um núcleo oco e uma partícula do metal na ponta.

As análises de DRX foram realizadas para averiguar a presença de coque do tipo grafítico após a reação. O coque grafítico apresenta um pico em torno de $2\theta = 26^\circ$ atribuído ao plano d_{002} do carbono grafítico (CARUSO et al., 1989).

Na Figura 12 estão os difratogramas para os materiais coletados no reator após 5 h de reação (catalisador + coque) a 500 e 600 °C. Todos os catalisadores exibiram pico em torno de $2\theta = 26^\circ$ confirmando a presença de carbono do tipo grafítico.

Figura 12 - (a) Difratogramas dos materiais carbonáceos obtidos após 5 h de reação a 500 °C sobre os respectivos catalisadores; (b) Difratogramas dos materiais carbonáceos após 5 h de reação a 600 °C.

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (ATG)

As massas de coque geradas para cada catalisador após as reações a 500 e 600 °C obtidas por ATG encontram-se na Tabela 7.

O catalisador 10Ni/Al₂O₃ apresentou uma quantidade de coque muito menor que os outros catalisadores em ambas as temperaturas de reação. Assim, a formação de coque se mostrou sensível à dispersão metálica do catalisador: uma maior dispersão metálica resulta em uma menor quantidade de coque. Essa relação pode ser explicada pelo menor tamanho de cristalito de Ni⁰. A formação de coque em cristalitos de Ni muito pequeno não é energeticamente favorável (ZHANG; LI, 2015).

Aqui, ao contrário do comumente observado, não houve aparentemente correlação entre a quantidade de coque e as propriedades ácido-base. Normalmente suportes considerados básicos, como MgO em relação aos demais aqui utilizados, são usados pelo fato de favorecerem a gaseificação do coque (AL-FATISH et al., 2009), diminuindo a desativação do catalisador. Observa-se ainda que o suportes como Al₂O₃, que é considerado de caráter ácido, resultam em grandes quantidades de coque (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; SANCHE-ZSANCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007), mas isso não foi observado.

Também não houve aparentemente uma correlação entre a quantidade de coque e a interação Ni-suporte. O catalisador 10Ni/MgO, que possui a maior interação Ni-suporte, apresentou quantidade de coque análogo aos suportados em ZrO_2 e TiO_2 e muito maior que o catalisador 10Ni/ Al_2O_3 . Forte interação Metal-suporte pode reduzir a formação de coque e evitar a sinterização (MAJEWSKI; WOOD; BUJALSKI, 2013), mas com os catalisadores utilizados neste trabalho isso não foi observado.

A quantidade de coque foi maior a 600 °C quando comparada a 500 °C para todos os catalisadores, exceto para 10Ni/ Al_2O_3 . Uma possível causa é o favorecimento da Reação 16 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) que é endotérmica.

Tabela 7 - Massa de coque depositada sobre os catalisadores após 5 h de reação a 500 e 600 °C determinadas por análise termogravimétrica.

Catalisador	Massa para reações a 500 °C	Massa para reações a 600 °C
	(mg)	(mg)
10Ni/MgO	173	244
10Ni/ ZrO_2	199	282
10Ni/ TiO_2	160	330
10Ni/ Al_2O_3	112	88

Fonte: Autoria própria.

A ordem estrutural do coque pode ser mensurada pela temperatura de gaseificação do material, que pode ser determinada por análise térmica. Quanto maior a temperatura de gaseificação, mais ordenada é a estrutura do coque (PARK; KEANE, 2004). Carbono mais ordenado é mais difícil de eliminar e pode resultar em maior deposição de coque.

Para as reações realizadas a 500 °C não houve variações significativas nos termogramas das diferentes amostras (Figura 13). A gaseificação ocorre em torno de 555 °C, como indicado pela linha tracejada. Picos nessa temperatura se devem a oxidação de carbono grafítico ou filamentosos (MAJEWSKI; WOOD; BUJALSKI, 2013). Esse resultado sugere que o tipo de coque observado a 500 °C independe do catalisador utilizado. Assim, as propriedades do catalisador como a natureza do suporte e o tamanho de cristalito de Ni^0 não são significativos quanto ao ordenamento do coque formado.

No entanto, para o coque formado após as reações a 600 °C as temperaturas de gaseificação diferem bastante (Figura 13b). As temperaturas de gaseificação ocorrem entre 500 e 615 °C, que são referentes a coque grafítico ou filamentososo (MAJEWSKI; WOOD; BUJALSKI, 2013; PEREZ-LOPEZ et al., 2006).

Para o catalisador 10Ni/MgO observa-se ainda dois picos em torno de 335 e 364 °C característicos de carbono amorfo (PEREZ-LOPEZ et al., 2006). Para 10Ni/ZrO₂ e 10Ni/TiO₂ as temperaturas de gaseificação são intermediárias entre as dos outros catalisadores.

Para o coque formado sobre o catalisador 10Ni/Al₂O₃ o pico ocorre em torno de 615 °C, que indica estrutura mais ordenada para o coque. Embora o carbono seja mais difícil de gaseificar, o catalisador não apresentou maior formação de coque.

Aparentemente o ordenamento do coque pode estar associado à natureza do suporte. Possivelmente relacionado ao caráter ácido dos catalisadores. O valor da temperatura de gaseificação do coque tem a mesma tendência do caráter ácido dos suportes. Embora esse caráter varie dependendo das condições de síntese, geralmente MgO tem caráter básico (AUROUX; GERVASINI, 1990), TiO₂ e ZrO₂ tem caráter intermediário (TANABE, 1990) e Al₂O₃ tem caráter ácido (TANABE, 1990).

Figura 13 - (a) Curva da derivada termogravimétrica (DTG, dm/dt) para o coque formado após reações a 500 °C sobre os respectivos catalisadores. (b) Curva DTG para o coque gerado após testes catalíticos a 600 °C.

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 14 estão as micrografias para os diferentes materiais. As imagens das superfícies dos catalisadores depois dos testes catalíticos mostram que ocorreu a deposição de carbono para todos os catalisadores nas duas temperaturas de reação.

Alguns tipos principais de carbono depositado podem ser destacados:

- fios finos formando uma camada densa de carbono distribuída em toda a superfície dos catalisadores. O recobrimento da superfície com esse tipo de coque pode levar ao recobrimento de sítios ativos, que pode levar a desativação dos catalisadores.

- filamentos mais espessos (coque filamentoso) concentrados em algumas regiões do material. Além do recobrimento de sítios ativos, este tipo de coque pode levar ao arraste de partículas de Ni^0 do catalisador (NOGUEIRA, 2014).

- carbono contendo pequenos grânulos (sobre o catalisador 10Ni/MgO após reações a 600 °C). Este tipo de coque pode estar associado a carbono amorfo, como indicado pelo DTG. No entanto, esse coque do tipo amorfo é facilmente oxidado.

Figura 14 - Micrografias com ampliação de 25000 vezes (escala: 300 nm) por MEV. 1ª coluna: micrografias para os suportes catalíticos; 2ª coluna: micrografias para catalisadores após 5 h de reação a 500 °C; 3ª coluna: micrografias para catalisadores após 5 h de reação a 600 °C.

*As legendas foram alteradas no programa *Paint*, porém a escala foi mantida.

Fonte: Autoria própria.

4.3 Testes catalíticos

A seletividade e atividade catalítica na reforma a vapor do ácido acético para os diferentes catalisadores foram avaliadas a 500 e 600 °C em 5 h de reação. Na análise dos produtos líquidos observou-se a presença de acetona e ácido acético para todas as reações realizadas. O ácido acético foi quantificado para determinação da conversão do mesmo e seletividade para os diferentes produtos. Na análise dos produtos gasosos foram detectados e quantificados os gases H_2 , CO_2 , CO e CH_4 .

4.3.1 Conversão de Ácido Acético

Os resultados para conversão obtidos nos testes catalíticos realizados a 500 e 600 °C são dados na Tabela 8. A conversão nos testes catalíticos foi maior em 600 °C para todos os catalisadores quando comparada à conversão a 500 °C. O aumento da temperatura favoreceu a conversão do ácido acético. Isso ocorre pelo fato da reação de reforma ser endotérmica (Reação 1) e, por isso, ser favorecida em temperaturas mais elevadas. Além disso, a reforma de compostos que aparecem como intermediário e/ou produto de reação é favorecida em temperaturas maiores (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; LI et al., 2012).

A 500 °C as conversões são similares para os diferentes catalisadores, exceto para 10Ni/TiO₂, que é um pouco menor (Figura 15a e Figura 15b). Isso provavelmente se deve à menor dispersão metálica desse catalisador. Nesse caso o número de sítios ativos de Ni⁰ parece ser o fator determinante.

A 600 °C os catalisadores que apresentaram maior conversão foram 10Ni/ZrO₂ e 10Ni/Al₂O₃. Possivelmente a elevada dispersão metálica do 10Ni/Al₂O₃ exerceu influência. No entanto, a natureza do suporte também parece influenciar, uma vez que 10Ni/ZrO₂ possui menor dispersão metálica e conversão semelhante a 10Ni/Al₂O₃. Como será visto a seguir, os dados de seletividade sugerem que o ZrO₂ favorece a ativação da água aumentando a conversão e alterando as seletividades.

Tabela 8 – Conversão do ácido acético sobre os diferentes catalisadores após 5 h de reação a 500 e 600 °C.

Catalisador	Conversão a 500 °C (%)	Conversão a 600 °C (%)
10Ni/MgO	63	81
10Ni/ZrO ₂	64	100
10Ni/TiO ₂	56	79
10Ni/Al ₂ O ₃	67	97

Como foi realizada uma reação para cada catalisador em cada temperatura, não foi calculado o erro associado.

Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - (a) Conversão para cada catalisador em reações a 500 e 600 °C. (b) Dispersão metálica dos catalisadores.

Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Seletividade

Na Figura 16 estão as seletividades para os principais produtos da reação para os diferentes catalisadores nas temperaturas de 500 e 600 °C. A descrição das seletividades nas diferentes temperaturas é apresentada na sequência.

Figura 16 - Seletividade para os principais produtos a 500 e 600 °C sobre diferentes catalisadores. Na primeira coluna estão as seletividades para reações a 500 °C para (a) H₂, sendo a seletividade máxima igual a 4; (c) CO₂; (e) CH₄; (g) CO. Na segunda coluna estão as seletividades a 600 °C para (b) H₂; (d) CO₂; (f) CH₄; (h) CO.

Fonte: Autoria própria.

4.3.2.1 Seletividade em testes catalíticos a 500 °C

A seletividade para H_2 para reações a 500 °C se correlaciona com a dispersão metálica dos catalisadores (Figura 17a e Figura 17b). O catalisador 10Ni/Al₂O₃ possui a maior dispersão metálica e apresentou a maior seletividade. Fato que possivelmente se deve ao maior número de sítios ativos disponíveis e/ou ao menor tamanho de cristalito. Os catalisadores 10Ni/ZrO₂ e 10Ni/MgO tiveram seletividades similares. O catalisador 10Ni/TiO₂ apresentou seletividade um pouco menor, possivelmente pela menor dispersão metálica.

Figura 17 - (a) Seletividade para hidrogênio de cada catalisador em reações realizadas a 500 °C. (b) Dispersão metálica dos catalisadores.

Fonte: Autoria própria.

A seletividade para CO₂ foi favorecida a 500 °C. Tal resultado pode ser visto por uma baixa razão entre as seletividades para hidrogênio e dióxido de carbono (H₂/CO₂). A razão H₂/CO₂ é menor que quantidade estequiométrica (igual a 2) dada pela reação de reforma do ácido acético (2 H₂ : 1 CO₂) como mostrado na Figura 18a. Esse resultado pode estar relacionado à Reação 10 (CO + H₂O → H₂ + CO₂). O favorecimento dessa reação também ajudar a explicar a baixa seletividade para CO.

O catalisador 10Ni/Al₂O₃ apresentou uma quantidade muito maior de produtos gasosos (H₂, CO₂, CH₄ e CO) comparado as outros catalisadores. No entanto, as conversões foram similares para os diferentes catalisadores nessa temperatura

(Figura 15a). A alta seletividade para H_2 e CO_2 provavelmente se deve à maior extensão da reação de reforma (Reação 1) para $10Ni/Al_2O_3$.

Já a alta seletividade para CO e CH_4 do catalisador $10Ni/Al_2O_3$ provavelmente se deve a menor extensão da Reação 11 ($2CO \rightarrow C + CO_2$) e da Reação 16 ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$). A menor extensão dessas reações ajuda a explicar a menor quantidade de coque para esse catalisador. Além disso, LI et al. (2012) sugeriram que a Reação 11 e a Reação 16 são favorecidas por partículas de Ni maiores. Assim, a causa mais provável pela quantidade de coque muito menor para o catalisador $10Ni/Al_2O_3$ é o menor favorecimento dessas duas reações por ter tamanho de cristalito muito menor.

Dessa forma a dispersão metálica se mostra como a propriedade do catalisador que mais influencia formação de coque, conversão e seletividade para H_2 em reações a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 18 – (a) Razão entre as seletividades para hidrogênio e dióxido de carbono (razão H_2/CO_2) para testes catalíticos realizados a $500\text{ }^\circ\text{C}$. (b) Razão H_2/CO_2 para testes catalíticos a $600\text{ }^\circ\text{C}$. A razão estequiométrica é 2 ($2\text{ }H_2 : 1\text{ }CO_2$)

Fonte: Autoria própria.

4.3.2.2 Seletividade em testes catalíticos a $600\text{ }^\circ\text{C}$

De forma geral, as seletividades para H_2 , CO_2 e CO são maiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ quando comparadas às de $500\text{ }^\circ\text{C}$. O aumento da seletividade para H_2 e CO_2 ocorre pelo fato da reação de reforma ser endotérmica (Reação 1), fato que pode ser visto pela razão H_2/CO_2 próxima à estequiométrica (Figura 18b). Além disso, a reforma de

compostos que aparecem como intermediário e/ou produto de reação é favorecida em altas temperaturas (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; LI et al., 2012).

A alta seletividade para CO pode ser resultado de reações de reforma do metano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ e $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$). Com o aumento da temperatura ocorre o favorecimento dessas reações. Além disso, pode ocorrer craqueamento de orgânicos e reforma incompleta do ácido acético. Já a reação de deslocamento gás-água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) não deve ocorrer em extensão apreciável, uma vez que é desfavorecida em altas temperaturas (LI et al., 2012).

No caso da seletividade para o metano não houve um aumento significativo com aumento da temperatura. Isso provavelmente ocorreu porque em temperaturas mais elevadas as reações de metanação não são termodinamicamente favoráveis e também pelo favorecimento da reação de reforma do metano (LI et al., 2012). Além disso, a Reação 16 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) é favorecida em temperaturas mais elevadas. O catalisador 10Ni/Al₂O₃, que apresentou maior seletividade para CH₄, parece favorecer menos a Reação 16. A maior inibição dessa reação por 10Ni/Al₂O₃ também está em acordo com a menor quantidade de coque apresentada pelo catalisador.

Nessa temperatura a seletividade para H₂ parece ser também influenciada pela dispersão metálica (Figura 19a e Figura 19b). O catalisador 10Ni/TiO₂ apresentou a menor seletividade para H₂. Porém, os catalisadores 10Ni/MgO e 10Ni/Al₂O₃, que apresentaram as maiores dispersões metálicas, mostraram seletividade para H₂ intermediária. Além disso, o catalisador que possui maior seletividade para H₂, 10Ni/ZrO₂, possui dispersão intermediária. Desta forma, além da dispersão metálica, outro(s) parâmetro(s) também influenciaram(ou) na seletividade.

Para o catalisador 10Ni/TiO₂ observa-se também uma maior redução na seletividade para H₂ com o tempo, que possivelmente está relacionado à desativação do catalisador. A maior desativação para 10Ni/TiO₂ provavelmente se deve a dois fatores: à elevada formação de coque sobre a superfície do catalisador, que ocorre como consequência do elevado tamanho de cristalito; e/ou ao fato de ocorrer sinterização em maior extensão. A sinterização é mais propícia para esse catalisador devido à baixa interação Ni-suporte (menor que 10Ni/MgO e 10Ni/Al₂O₃), menor área superficial e maior tamanho de partícula.

Figura 19 - (a) Seletividade para hidrogênio de cada catalisador em reações realizadas a 500 °C. (b) Dispersão metálica dos catalisadores.

Fonte: Autoria própria.

Para explicar a alta seletividade para H₂ do catalisador 10Ni/ZrO₂, uma estratégia envolve verificar quais outras reações ele influencia. No nosso caso, uma comparação das seletividades para os diferentes produtos com as seletividades do 10Ni/Al₂O₃ parece interessante, uma vez que ambos apresentam conversões similares.

Comparando 10Ni/Al₂O₃ e 10Ni/ZrO₂ a 600 °C observa-se que o catalisador suportado em ZrO₂ apresenta maior seletividade para H₂ (Figura 16b), CO₂ (Figura 16d) e CO (Figura 16h), e menor seletividade para CH₄ (Figura 16f). Desta forma o catalisador 10Ni/ZrO₂ parece favorecer a reação de reforma a vapor do ácido acético ($\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) e do metano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$). Deve-se ressaltar ainda que essas reações são favorecidas em temperaturas mais elevadas (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007) (LI et al., 2012). Seguindo esse caminho uma possível explicação pode estar relacionada à molécula de água, que aparece em ambas reações.

Outro fator a se considerar é a natureza do suporte. Já foi visto que energia de ativação da reação da reforma a vapor do ácido acético é fracamente afetada pelo metal, mas depende fortemente da natureza do suporte (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007). Além disso, como mostrado para catalisadores de platina suportado em ZrO₂ (Pt/ZrO₂), a zircônia tem papel fundamental na seletividade e conversão dessa reação (TAKANABE et al., 2004).

Após uma série de investigações, evidências mostraram que a zircônia favorece a ativação de água, formando grupos hidroxilas reativos (MATAS GÜELL et al., 2008; TAKANABE et al., 2004, 2006b). Foi sugerido que espécies CH_x adsorvidas no metal reagem com OH adsorvidos no ZrO_2 (TAKANABE et al., 2006a, 2006b). Uma ilustração do processo é dada na Figura 20.

Essa capacidade do ZrO_2 em ativar a água corrobora os resultados observados aqui. Esse mecanismo favorece a formação de H_2 e também de CO e CO_2 . Observa-se também que o mecanismo desfavorece a formação de CH_4 , uma vez que espécies CH_x são convertidas em CO e CO_2 . Além disso, uma maior quantidade de OH disponível para a reação também explicaria a maior conversão do catalisador. Uma maior quantidade OH disponível aumentaria a velocidade de reforma por remover espécies CH_x do metal e liberando o sítio ativo.

Nossos resultados reforçam os resultados de Takanabe et al. (2006a) em catalisadores de Pt/ZrO_2 e sugerem que o fenômeno de ativação da água deve ser considerado para outros catalisadores metálicos suportados.

Figura 20 - Caminho proposto por Takanabe et al. (2006a) para a reforma a vapor do ácido acético sobre Pt/ZrO_2 envolvendo a formação de grupos OH (adsorvidos no suporte) e espécies CH_x (adsorvidos na platina).

Fonte: Adaptado de TAKANABE et al., (2006a), p. 268. Reproduzido com permissão – Copyright © 2006, Elsevier.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.020>

Vários fatores são reportados na literatura como sendo importantes para ativação da água. No caso de óxidos binários, como os suportes investigados aqui, os fatores mais destacados são a estrutura eletrônica, a natureza e concentração de defeitos na superfície e o arranjo geométrico de cátions e ânions (HENDERSON, 2002). Desta forma, o maior favorecimento da ativação da água pelo catalisador 10Ni/ZrO₂ deve estar associado à natureza do suporte (ZrO₂), que deve conter estas propriedades em condições favoráveis.

A temperatura na qual foram realizados os testes catalíticos tem papel importante na ativação da água (HENDERSON, 2002). Aqui, para o catalisador 10Ni/ZrO₂ observou-se que ela é especialmente mais importante a 600 °C quando comparado a 500 °C.

Assim, com base nos resultados observados, para projeção de catalisadores mais eficientes (mais ativos, mais seletivos para H₂ e com menor formação de coque) para a reforma a vapor do ácido acético duas características do suporte são cruciais: suportes devem possibilitar obtenção de elevada dispersão metálica e devem possuir propriedades que favoreçam a ativação da molécula de H₂O.

5 CONCLUSÕES

Elevada área superficial do suporte e forte interação Ni-suporte foram fundamentais para obtenção de catalisadores com elevada dispersão metálica. Dispersão metálica e habilidade do suporte formar hidroxilas na superfície foram as propriedades que aparentemente mais influenciaram nas propriedades catalíticas.

Para reações realizadas a 500 °C, a conversão do ácido acético foi similar para os diferentes catalisadores, exceto para 10Ni/TiO₂ que apresentou menor conversão devido à menor dispersão metálica. Maior seletividade para H₂ e menor formação de coque foram encontradas para o catalisador com maior dispersão metálica (10Ni/Al₂O₃).

Para reações realizadas a 600 °C, a formação de coque foi menor para catalisadores com maior dispersão metálica. Novamente 10Ni/Al₂O₃ apresentou formação de coque muito mais baixa que os demais catalisadores. A conversão do ácido acético e seletividade para H₂ foram influenciadas pela dispersão metálica dos catalisadores, mas a natureza do suporte (na ativação da H₂O) aparentemente foi o que mais influenciou. O catalisador 10Ni/ZrO₂ apresentou dispersão metálica intermediária e, apesar da alta formação de coque, foi o mais seletivo para H₂ e também mostrou alta conversão.

O catalisador 10Ni/MgO apresentou desempenho regular em ambas as temperaturas. Já o catalisador 10Ni/TiO₂ teve o pior desempenho independente da temperatura devido à baixa dispersão metálica.

Nossos dados sugerem que para a reforma a vapor do ácido acético, além da dispersão metálica do catalisador, a capacidade do suporte ativar moléculas de H₂O pode ser fundamental e deve ser considerada na otimização de catalisadores.

6 REFERÊNCIAS

- AL-FATISH, A. S. A.; IBRAHIM, A. A.; FAKEEHA, A. H.; SOLIMAN, M. A.; SIDDIQUI, M. R. H.; ABASAEED, A. E. Coke formation during CO₂ reforming of CH₄ over alumina-supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, n. 1-2, p. 150–155, 2009.
- AN, L.; DONG, C.; YANG, Y.; ZHANG, J.; HE, L. The influence of Ni loading on coke formation in steam reforming of acetic acid. **Renewable Energy**, v. 36, n. 3, p. 930–935, 2011.
- AUROUX, A.; GERVASINI, A. Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 16, p. 6371–6379, 1990.
- BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3343–3355, 2007.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- CAMPBELL, C. T. Catalyst–support interactions: electronic perturbations. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 8, p. 597–598, 2012.
- CARUSO, F.; JABLONSKI, E. L.; GRAU, J. M.; PARERA, J. M. Crystallinity of coke on platinum-rhenium/alumina reforming catalyst during the commercial cycle. **Applied Catalysis**, v. 51, n. 1, p. 195–202, 1989.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuel**, v. 18, p. 590–598, 2004.
- DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 6, p. 591–597, 2007.
- ESTEVEZ, L. M. M.; BRIJALDO, M. H.; RIBEIRO, V. M.; PASSOS, F. B. Produção de hidrogênio a partir do ácido acético. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 1062–1075, 2014.
- EWAN, B.; ALLEN, R. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 8, p. 809–819, 2005.
- GOICOECHEA, S.; EHRLICH, H.; ARIAS, P. L.; KOCKMANN, N. Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 279, p. 312–322, 2015.

HALLENBECK, P. C.; GHOSH, D. Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward? **Trends in Biotechnology**, v. 27, n. 5, p. 287–297, 2009.

HENDERSON, M. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. **Surface Science Reports**, v. 46, n. 1-8, p. 1–308, 2002.

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

HU, X.; LU, G. Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 289–297, 2010.

KUZMIN, A.; MIRONOVA, N.; PURANS, J.; RODIONOV, A. X-ray absorption spectroscopy study of $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ solid solutions on the Ni K edge. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 7, n. 48, p. 9357, 1995.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 207–219, 1998.

LI, C.; CHEN, Y. W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. **Thermochimica Acta**, v. 256, n. 2, p. 457–465, 1995.

LI, Z.; HU, X.; ZHANG, L.; LIU, S.; LU, G. Steam reforming of acetic acid over Ni/ZrO_2 catalysts: Effects of nickel loading and particle size on product distribution and coke formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 417-418, p. 281–289, 2012.

LOPES, T.; GONZALES, E. Efeito dos dióxidos de enxofre e de nitrogênio no desempenho de uma célula a combustível de membrana de intercâmbio de prótons. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 551–555, 2008.

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

LU, Q.; YANG, X.; ZHU, X. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 191–198, 2008.

MAHFUD, F. H.; VAN GEEL, F. P.; VENDERBOSCH, R. H.; HEERES, H. J. Acetic acid recovery from fast pyrolysis oil. An exploratory study on liquid-liquid reactive extraction using aliphatic tertiary amines. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 11-12, p. 3056–3074, 2008.

MAJEWSKI, A. J.; WOOD, J.; BUJALSKI, W. Nickel–silica core@shell catalyst for methane reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 34, p. 14531–14541, 2013.

MATAS GÜELL, B.; BABICH, I.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Steam reforming of biomass based oxygenates-Mechanism of acetic acid activation on supported platinum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 229–231, 2008.

MOURANT, D.; LIEVENS, C.; GUNAWAN, R.; WANG, Y.; HU, X.; WU, L.; SYED-HASSAN, S. S. A.; LI, C. Z. Effects of temperature on the yields and properties of bio-oil from the fast pyrolysis of mallee bark. **Fuel**, v. 108, p. 400–408, 2013.

NEVES, P. P. **Caracterização estrutural de cerâmicas ferroelétricas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ por espectroscopia de absorção de raios-x e difração de raios-x**. 2006. 148 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

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

NICHELE, V.; SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; ROSSETTI, I.; CRUCIANI, G. Hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of the synthesis parameters on the activity of Ni/TiO₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 9, p. 4252–4258, mar. 2014.

NOGUEIRA, F. G. E. **Catalisadores de Ni promovidos com Mg para reforma a vapor de ácido acético como molécula modelo do bio-óleo**. 2014. 95 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

NOGUEIRA, F. G. E.; ASSAF, P. G. M.; CARVALHO, H. W. P.; ASSAF, E. M. Catalytic steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160-161, p. 188–199, 2014.

ORTIZ-TORAL, P. J.; SATRIO, J.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Steam reforming of bio-oil fractions: effect of composition and stability. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 7, p. 3289–3297, 2011.

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

PARMALIANA, A.; ARENA, F.; FRUSTERI, F.; GIORDANO, N. Temperature-programmed reduction study of NiO–MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO–MgO physical mixture. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 86, n. 14, p. 2663–2669, 1990.

PATNAIK, P. **Handbook of inorganic chemicals**. New York: McGraw-Hill, 2003. 1086 p.

PEREÑIGUEZ, R.; GONZALEZ-DELACRUZ, V. M.; CABALLERO, A.; HOLGADO, J. P. LaNiO_3 as a precursor of $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ for CO_2 reforming of CH_4 : Effect of the presence of an amorphous NiO phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123-124, p. 324–332, 2012.

PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENGER, A.; MARCILIO, N. R.; LANSARIN, M. A. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO_2 reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 2, p. 234–244, 2006.

RODELLA, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 Suportados em TiO_2** . 2001. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

RUPPIN, R. Thermal expansion of MgO from a lattice dynamical shell model. **Solid State Communications**, v. 9, n. 16, p. 1387–1389, 1971.

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

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SUKHBATAAR, B.; STEELE, P.; INGRAM, L.; KIM, M. An exploratory study on removal of acetic acid and formic acids from bio oil. **BioResources**, v. 4, n. 4, p. 1319–1326, 2009.

TAKANABE, K.; AIKA, K. I.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Sustainable hydrogen from bio-oil - Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 1, p. 101–108, 2004.

TAKANABE, K.; AIKA, K. ICHI; INAZU, K.; BABA, T.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO_2 catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 2, p. 263–269, 2006a.

TAKANABE, K.; AIKA, K.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Catalyst deactivation during steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO_2 . **Chemical Engineering Journal**, v. 120, n. 1-2, p. 133–137, 2006b.

TANABE, K.; MISONO, M.; ONO, Y.; HATTORI, H. **New solid acids and bases: their catalytic properties**. Amsterdam: Elsevier, 1989. 365 p.

TEELLA, A.; HUBER, G. W.; FORD, D. M. Separation of acetic acid from the aqueous fraction of fast pyrolysis bio-oils using nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1-2, p. 495–502, 2011.

TRANE, R.; DAHL, S.; SKJØTH-RASMUSSEN, M. S.; JENSEN, A. D. Catalytic steam reforming of bio-oil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6447–6472, abr. 2012.

TRIMM, D. L. Coke formation in the gas phase and on surfaces. In: FIGUEIREDO, J. L. **Progress in Catalyst Deactivation**. Dordrecht: Springer, 1982. p. 31–43. (NATO Advanced Study Institute on Catalyst Deactivation, v. 54)

VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumffüllung der Atome. **Zeitschrift für Physik**, v. 5, n. 1, p. 17–26, 1921.

WALLING, C. The acid strength of surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 3, p. 1164–1168, 1950.

WILDSCHUT, J.; MAHFUD, F. H.; VENDERBOSCH, R. H.; HEERES, H. J. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 23, p. 10324–10334, 2009.

WU, C.; LIU, R. Carbon deposition behavior in steam reforming of bio-oil model compound for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, p. 7386–7398, 2010.

YANG, F.; DENG, D.; PAN, X.; FU, Q.; BAO, X. Understanding nano effects in catalysis. **National Science Review**, v. 2, n. 2, p. 183–201, 2015.

ZHANG, J.; LI, F. Coke-resistant Ni@SiO₂ catalyst for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 513–521, 2015.

ZHANG, Y.; BROWN, T. R.; HU, G.; BROWN, R. C. Comparative techno-economic analysis of biohydrogen production via bio-oil gasification and bio-oil reforming. **Biomass and Bioenergy**, v. 51, p. 99–108, 2013.

ANEXO 1

Tabela 9 - Atribuição de fases para os suportes, precursores catalíticos e catalisadores.

Material	Fases	S. cristalino	PDF
MgO	MgO periclase, syn	Cúbico	45-946
Ni/MgO	-----	-----	-----
10Ni/MgO	Ni ⁰ , syn	Cúbico	4-850
ZrO₂	ZrO ₂ badeleíta	Monoclínica	37-1484
	ZrO ₂	Tetragonal	50-1089
NiO/ZrO₂	ZrO ₂ badeleíta	Monoclínica	37-1484
	ZrO ₂	Tetragonal	50-1089
	NiO	Cúbico	47-1049
10Ni/ZrO₂	ZrO ₂ badeleíta	Monoclínica	37-1484
	ZrO ₂	Tetragonal	50-1089
	Ni ⁰ , syn	Cúbico	4-850
TiO₂	TiO ₂ Anatase	Tetragonal	21-1272
	TiO ₂ Rutilo	Tetragonal	21-1276
NiO/TiO₂	TiO ₂ Anatase	Tetragonal	21-1272
	TiO ₂ Rutilo	Tetragonal	21-1276
	NiTiO ₃	Romboédrico	33-960
10Ni/TiO₂	TiO ₂ Anatase	Tetragonal	21-1272
	TiO ₂ Rutilo	Tetragonal	21-1276
	Ni, syn	Cúbico	4-850
Al₂O₃	γ-Al ₂ O ₃	Cúbica	10-425
NiO/Al₂O₃	γ-Al ₂ O ₃	Cúbica	10-425
10Ni/Al₂O₃	γ-Al ₂ O ₃ cúbica	Cúbico	10-425
	Ni, syn	Cúbico	4-850