Thaia Moreira de Matos

**CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM Al_2O_3 MODIFICADOS COM V, Nb e
Zn APLICADOS NA REFORMA À VAPOR DO ÁCIDO BUTÍRICO PARA
PRODUÇÃO DE H_2**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

São Carlos – SP

2017

Dedico este trabalho à minha mãe, Léia, que sofreu com a distância, mas, ficou sempre torcendo pelo meu sucesso.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Elisabete pela orientação no desenvolvimento deste trabalho e oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, foram muitos aprendizados durante esses quatro anos.

Aos amigos do laboratório: Franzoca, Luciano, Débora, Gui, Yvan, Tati, Alessandra, Fernando e Marco. E aos demais amigos que fiz durante esse tempo em São Carlos.

Aos amigos de Manaus que me apoiaram mesmo distantes, em especial: Relem, que sempre tem uma palavra amiga e sábia que acalma, George e Ingridy. Vocês são os melhores!

A alguns amigos que conviveram comigo durante o doutorado tenho que agradecer especialmente:

- Kariny (não consigo chamar de Kaká), melhor companheira nas madrugadas de trabalho, inclusive. Foi para mim exemplo de dedicação ao trabalho e de como aproveitar bem a vida. E essa é daquelas amizades que tenho certeza que vai durar para o resto da vida, do tipo de amizade fulminante com uma relação de amor e ódio, mais amor, é claro;

- Vivian, a princípio, parecia não ter a menor chance de amizade, mas, até moramos juntas! Quanta paciência com a minha bipolaridade e choramingo, você é praticamente a reencarnação do Buda. Um dia ainda terei um gato chamado Guaraná, em homenagem ao Pipoca. Sou muito grata pela sua amizade e toda a ajuda quando precisei;

- Gabriella e Frederico, vulgo Gabi&Fred, aaah! Esse casal... que pessoas especiais, definição de “gente boa”. Vocês me salvaram algumas vezes da loucura que o doutorado pode causar, com os desafios gastronômicos, por exemplo. Eu adorava usar vocês e a Vivi de cobaias para as minhas receitas de confeitaria. Além de tudo, perceberam o meu jeito e viram que, por trás da casca grossa, sou cheias de medos, muitas vezes ridículos. Vocês são especiais e, como sempre digo, nos encontraremos muitas vezes pela vida em situações melhores.

Por fim, gostaria também de agradecer aos técnicos da CAQI, demais funcionários do IQSC, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas análises e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pela bolsa concedida.

“Durante um estágio da evolução da consciência, você pode simplesmente trabalhar para ganhar dinheiro, sem se questionar a respeito do propósito daquilo que está fazendo. Mas quando sua consciência começa a expandir, naturalmente você se questiona a respeito disso.

Pois é a consciência do seu propósito no mundo que proporciona a sensação de pertencimento e de preenchimento que você tanto busca. Estando consciente do que veio fazer no mundo, você utiliza a sua energia e os seus dons para realizar essa meta. Você segue tendo uma razão para continuar levantando da cama todas as manhãs”

Sri Prem Baba

RESUMO

O hidrogênio é visto como um importante combustível alternativo aos combustíveis convencionais, como a gasolina e o óleo diesel, devido a sua alta eficiência energética e não geração de poluentes. Porém, a maior parte do hidrogênio produzido é proveniente de fontes não renováveis, como o gás natural e o petróleo. Novas tecnologias para a geração de hidrogênio vem sendo estudadas e dentre elas se destaca a reação de reforma a vapor de compostos oxigenados. Os ácidos graxos voláteis gerados durante o tratamento anaeróbico de águas residuárias constitui uma matéria-prima interessante para a produção de hidrogênio a partir de biomassa. Os principais produtos gerados no tratamento de águas residuárias são o etanol, o ácido acético e o ácido butírico, este, chega a representar 35 % em massa podendo ser utilizado como molécula modelo na reação de reforma a vapor. Neste trabalho, foram desenvolvidos catalisadores a base de níquel (Ni) modificados com vanádio (V), zinco (Zn) e nióbio (Nb) suportados em alumina (γ -Al₂O₃), visando minimizar os depósitos carbonáceos, assim como aumentar a atividade e seletividade para o hidrogênio na reação de reforma a vapor do ácido butírico. Os catalisadores foram modificados com diferentes teores de V, Zn e Nb (2,5, 5 e 10 % em massa). Nas reações feitas a 600 °C utilizando razão estequiométrica ácido butírico:vapor, dentre os catalisadores modificados com V, o com 5 % (10Ni₂,5VAl₂O₃) apresentou o melhor desempenho, chegando a uma conversão de 86 % para o ácido butírico, além de aumentar a estabilidade do catalisador quando comparado ao catalisador contendo apenas Ni (10NiAl₂O₃). Para o grupo de catalisadores modificados com Zn, o catalisador com 10 % em massa de Zn (10Ni10ZnAl₂O₃) apresentou uma conversão de 83 %, este grupo foi o que apresentou a menor taxa de formação de carbono. Dentre os catalisadores modificados com Nb, o com menor teor (10Ni₂,5NbAl₂O₃) foi o que apresentou o melhor desempenho, alcançado uma conversão de 82 %. Testes catalíticos utilizando excesso de água mostraram alta conversão, superiores a 90 %, e alta seletividade para H₂. Dessa forma, a adição de metais com diferentes propriedades pode contribuir para uma maior seletividade para hidrogênio, seja pela redução dos depósitos de carbono ou pela melhora na estabilidade catalítica.

ABSTRACT

Hydrogen is an important alternative fuel to conventional fuels, such as gasoline and diesel, due to its high energy efficiency and non-generation of pollutants. However, most of the hydrogen produced comes from non-renewable sources such as natural gas and diesel oil. New technologies for the generation of hydrogen have been studied, among them the reaction of steam reforming of oxygenated compounds. Volatile fatty acids generated during the anaerobic treatment of wastewater are an interesting raw material for the production of hydrogen from biomass. The main products generated in the treatment of wastewater are ethanol, acetic acid and butyric acid, which represents 35% by mass and can be used as a model molecule in the steam reforming reaction. In this work, nickel-based (Ni) catalysts modified with vanadium (V), zinc (Zn) and niobium (Nb) supported on alumina (γ -Al₂O₃) were developed, aiming at minimizing carbonaceous deposits, as well as increasing activity and selectivity for the hydrogen in the steam reforming reaction of butyric acid. The catalysts were modified with different levels of V, Zn and Nb (2.5, 5 and 10 % by mass). In the reactions made at 600 °C using stoichiometric butyric acid: steam ratio, among the catalysts modified with V, the 5 % (10Ni₂,5VAl₂O₃) showed the best performance, reaching a conversion of 86 % to butyric acid, besides increasing the stability of the catalyst when compared to the catalyst containing only Ni (10NiAl₂O₃). For the group of catalysts modified with Zn, the catalyst with 10 % by mass of Zn (10Ni₁₀ZnAl₂O₃) showed a conversion of 83 %, this group being the one with the lowest rate of carbon formation. Among the catalysts modified with Nb, the one with the lowest content (10Ni₂,5NbAl₂O₃) was the one that presented the best performance, achieving a conversion of 82 %. Catalytic tests using excess water showed high conversion, higher than 90%, and high selectivity for H₂. Thus, the addition of metals with different properties may contribute to a higher selectivity for hydrogen, either by reducing carbon deposits or by improving catalytic stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes rotas de conversão de biomassa para biocombustíveis	17
Figura 2: Principais produtos intermediários detectados durante o tratamento de águas residuárias	23
Figura 3: Estrutura cristalina do pentóxido de vanádio (V_2O_5)	26
Figura 4: Estrutura cristalina do óxido de zinco (ZnO)	28
Figura 5: Estrutura cristalina do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).....	29
Figura 6: Esquema do sistema utilizado para adsorção de piridina	37
Figura 7: Esquema simplificado da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.	41
Figura 8: Curva termogravimétrica dos precursores dos óxidos de níquel, vanádio, zinco e nióbio	43
Figura 9: Estrutura molecular do oxalato amoniacal de nióbio	44
Figura 10: Micrografia por MEV dos catalisadores com aumento de 50.000x	45
Figura 11: Isoterma de fisissorção de N_2 e distribuição de poros do catalisador $10NiAl_2O_3$	49
Figura 12: Isoterma de fisissorção de N_2 e distribuição de poros dos catalisadores (a) $10Ni_{2,5}VAl_2O_3$; (b) $10Ni_5VAl_2O_3$; (c) $10Ni_{10}VAl_2O_3$	51
Figura 13: Isoterma de fisissorção de N_2 e distribuição de poros dos catalisadores: (a) $10Ni_{2,5}ZnAl_2O_3$; (b) $10Ni_5ZnAl_2O_3$; (c) $10Ni_{10}ZnAl_2O_3$	52
Figura 14: Isoterma de fisissorção de N_2 e distribuição de poros dos catalisadores:(a) $10Ni_{10}VAl_2O_3$; (b) $10Ni_{10}ZnAl_2O_3$; (c) $10Ni_{10}NbAl_2O_3$	53
Figura 15: Difrátogramas dos catalisadores calcinados a 650 °C: (a) $10NiAl_2O_3$; (b) $10Ni_{2,5}VAl_2O_3$; (c) $10Ni_5VAl_2O_3$; (d) $10Ni_{10}VAl_2O_3$	54
Figura 16: Padrões de difração: (a) $\gamma-Al_2O_3$, (b) V_2O_5	55
Figura 17: Difrátogramas dos catalisadores calcinados a 650 °C: (a) $10NiAl_2O_3$; (b) $10Ni_{2,5}ZnAl_2O_3$; (c) $10Ni_5ZnAl_2O_3$; (d) $10Ni_{10}ZnAl_2O_3$	55
Figura 18: Padrão de difração do óxido de zinco (ZnO)	56
Figura 19: Difrátogramas dos catalisadores calcinados a 650 °C: (a) $10NiAl_2O_3$; (b) $10Ni_{2,5}NbAl_2O_3$; (c) $10Ni_5NbAl_2O_3$; (d) $10Ni_{10}NbAl_2O_3$	56
Figura 20: Padrão de difração do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)	57

Figura 21: Redução à temperatura programada dos catalisadores: (a) 10NiAl ₂ O ₃ ; (b) 10Ni _{2,5} VAl ₂ O ₃ ; (c) 10Ni ₅ VAl ₂ O ₃ ; (d) 10Ni ₁₀ VAl ₂ O ₃	58
Figura 22: Redução à temperatura programada dos catalisadores: (a) 10NiAl ₂ O ₃ ; (b) 10Ni _{2,5} ZnAl ₂ O ₃ ; (c) 10Ni ₅ ZnAl ₂ O ₃ ; (d) 10Ni ₁₀ ZnAl ₂ O ₃	59
Figura 23: Redução à temperatura programada dos catalisadores: (a) 10NiAl ₂ O ₃ ; (b) 10Ni _{2,5} NbAl ₂ O ₃ ; (c) 10Ni ₅ NbAl ₂ O ₃ ; (d) 10Ni ₁₀ NbAl ₂ O ₃	60
Figura 24: DRX <i>in situ</i> do processo de redução dos catalisadores: (a) 10NiAl ₂ O ₃ ; (b) 10Ni ₁₀ VAl ₂ O ₃ ; (c) 10Ni ₁₀ ZnAl ₂ O ₃ ; (d) 10Ni ₁₀ NbAl ₂ O ₃	61
Figura 25: Padrão de difração do níquel metálico (Ni ⁰).....	63
Figura 26: Curva termogravimétrica do catalisador 10NiAl ₂ O ₃ antes e depois da adsorção de piridina.....	65
Figura 27: Espectro de infravermelho dos catalisadores após a adsorção de piridina: (a) 10NiAl ₂ O ₃ ; (b) 10Ni ₁₀ VAl ₂ O ₃ ; (c) 10Ni ₁₀ ZnAl ₂ O ₃ ; (d) 10Ni ₁₀ NbAl ₂ O ₃	67
Figura 28: Estrutura química da alumina (Al ₂ O ₃).....	68
Figura 29: Estrutura química do pentóxido de vanádio (V ₂ O ₅)	68
Figura 30: Estrutura química do pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅).....	69
Figura 31: Espectro XANES próximos a borda K do Ni: (a) padrão de Ni ⁰ ; (b) padrão de NiO; (c) padrão de NiAl ₂ O ₄ ; (d) catalisador 10Ni ₁₀ VAl ₂ O ₃ na temperatura ambiente; (e) catalisador 10Ni ₁₀ VAl ₂ O ₃ reduzido a 750 °C.....	70
Figura 32: Espectro XANES próximos a borda K do Ni: (a) padrão de Ni ⁰ ; (b) padrão de NiO; (c) padrão de NiAl ₂ O ₄ ; (d) catalisador 10Ni ₁₀ ZnAl ₂ O ₃ na temperatura ambiente; (e) catalisador 10Ni ₁₀ ZnAl ₂ O ₃ reduzido a 750 °C	70
Figura 33: Espectro XANES próximos a borda K do Ni: (a) padrão de Ni ⁰ ; (b) padrão de NiO; (c) padrão de NiAl ₂ O ₄ ; (d) catalisador 10Ni ₁₀ NbAl ₂ O ₃ na temperatura ambiente; (e) catalisador 10Ni ₁₀ NbAl ₂ O ₃ reduzido a 750 °C.....	71
Figura 34: Mecanismo da formação de coque na superfície de catalisadores de níquel	73
Figura 35: Micrografia por MEV dos catalisadores com aumento de 50.000x após a reação de reforma à vapor do ácido butírico a 600 °C	74
Figura 36: Curvas de DTG para os materiais carbonáceos formados após a reação de a 600 °C: (a) Catalisadores contendo V; (b) Catalisadores contendo Zn; (c) Catalisadores contendo Nb	76
Figura 37: DRX dos catalisadores após a reação de reforma a vapor do ácido butírico a 600 °C e padrão de difração do carbono	78

Figura 38: Seletividade (mol produzido/mol convertido) para H ₂ e CO ₂ para o catalisador 10NiAl ₂ O ₃ a 500 °C e 600 °C	81
Figura 39: Seletividade (mol produzido/mol convertido) para H ₂ e CO ₂ para os catalisadores modificados com V a 600 °C	82
Figura 40: Seletividade (mol produzido/mol convertido) para H ₂ e CO ₂ para os catalisadores modificados com Zn a 600 °C	83
Figura 41: Seletividade (mol produzido/mol convertido) para H ₂ e CO ₂ para os catalisadores modificados com Nb a 600 °C	85
Figura 42: Seletividade (mol produzido/mol convertido) para H ₂ para os catalisadores modificados com V, Zn e Nb com a 600 °C utilizando excesso de água	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura dos catalisadores modificados com vanádio	33
Tabela 2. Nomenclatura dos catalisadores modificados com zinco	33
Tabela 3. Nomenclatura dos catalisadores modificados com nióbio.....	34
Tabela 4. Composição química dos catalisadores determinada por EDX.....	47
Tabela 5. Área específica (BET), volume de poros e diâmetro médio de poros para os catalisadores	48
Tabela 6. Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	50
Tabela 7. Tamanho médio de cristalito (d_{Ni}) para os catalisadores	65
Tabela 8. Número total de sítios ácidos determinados por TG/DTG após adsorção de piridina para os catalisadores calcinados a 650 °C/3 horas	66
Tabela 9. Dispersão metálica do níquel para os catalisadores	71
Tabela 10. Conversão do ácido butírico (%) e taxa de formação de carbono para os catalisadores após reação	72
Tabela 11: Conversão e seletividade média para os produtos (mol produzido/mol de ácido butírico convertido)	79
Tabela 12: Conversão e seletividade média para os produtos (mol produzido/mol de ácido butírico convertido) utilizando excesso de água	86

LISTA DE REAÇÕES

Reação 1	$C_nH_mO_p + (n - p)H_2O \rightarrow nCO + (n + \left(\frac{m}{2}\right) - p)H_2$	21
Reação 2	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	21
Reação 3	$C_nH_mO_p + (2n - p)H_2O \rightarrow nCO_2 + (2n + \left(\frac{m}{2}\right) - p)H_2$	22
Reação 4	$2 CO \rightarrow CO_2 + C_{(s)}$	22
Reação 5	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$ (Acético) + $2CO_2 + 4H_2$	23
Reação 6	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2COOH$ (Propiônico) + $2H_2O$	23
Reação 7	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH$ (Butírico) + $2CO_2 + 2H_2$	23
Reação 8	$C_4H_8O_2 + 6H_2O \rightarrow 4CO_2 + 10H_2$	24
Reação 9	$Ni(NO_3)_{2(s)} \rightarrow NiO_{(s)} + 2NO_2 + 1/2O_{2(g)}$	44
Reação 10	$Zn(NO_3)_{2(s)} \rightarrow ZnO_{(s)} + 2NO_2 + 1/2O_{2(g)}$	44
Reação 11	$2NH_4VO_{3(s)} \rightarrow V_2O_{5(s)} + 2NH_{3(g)} + H_2O_{(g)}$	44
Reação 12	$NiO_s + H_{2(g)} \rightarrow Ni^0_{(s)} + H_2O_{(aq)}$	58
Reação 13	$CH_4 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_2$	75
Reação 14	$CO + H_2 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_2O$	75
Reação 15	$CO_2 + C_{(s)} \rightarrow 2CO_{(g)}$	84

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	$d_{Ni} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$	35
Equação 2	$R_c = \frac{mC}{m_{cat} \times t}$	37
Equação 3	$n_{Py} = \frac{\begin{matrix} \text{Amostra com Py} & \text{Amostra sem Py} \\ \{[M_{Py}/(M_{total}-M_{250})] - [M_{900}/(M_{total}-M_{250})]\} \end{matrix}}{MM_{Py}}$	38
Equação 4	$D_M(\%) = \frac{n_{\text{Sitios de Ni acessíveis}}}{n_{Ni \text{ total}}} \times 100$	40
Equação 5	$X_{\text{ácido butírico}}(\%) = \frac{n_{total} - n_{residual} \times 100}{n_{total}}$	41
Equação 6	$S_i = \frac{mol_i \text{ produzidos}}{mol_{\text{ácido butírico convertido}}}$	42

LISTA DE SIGLAS

10NiAl ₂ O ₃	Composição mássica: 10%Ni/ γ -Al ₂ O ₃
10Ni _{2,5} VAl ₂ O ₃	Composição mássica: 10%Ni _{2,5} %V/ γ -Al ₂ O ₃
10Ni5VAl ₂ O ₃	Composição mássica: 10%Ni5%V/ γ -Al ₂ O ₃
10Ni10VAl ₂ O ₃	Composição mássica: 10%Ni10%V/ γ -Al ₂ O ₃
10Ni _{2,5} ZnAl ₂ O ₃	Composição mássica: 10%Ni _{2,5} %Zn/ γ -Al ₂ O ₃
10Ni5ZnAl ₂ O ₃	Composição mássica: 10%Ni5%Zn/ γ -Al ₂ O ₃
10Ni10ZnAl ₂ O ₃	Composição mássica: 10%Ni10%Zn/ γ -Al ₂ O ₃
10Ni _{2,5} NbAl ₂ O ₃	Composição mássica: 10%Ni _{2,5} %Nb/ γ -Al ₂ O ₃
10Ni5NbAl ₂ O ₃	Composição mássica: 10%Ni5%Nb/ γ -Al ₂ O ₃
10Ni10NbAl ₂ O ₃	Composição mássica: 10%Ni10%Nb/ γ -Al ₂ O ₃
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CG	Cromatografia Gasosa
CG-FID	Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Inozação de Chama
DRX	Difração de raios-X
DPD	Dessorção à Temperatura Programada
EDX	Espectroscopia Por Energia Dispersiva de raios-X
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMPy	Massa Molar da piridina
Py	Piridina
Rc	Taxa de formação de carbono
RTP	Redução à Temperatura Programada
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TG/DTG	Termogravimetria/Termogravimetria Diferencial
XANES	Espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Reação de reforma a vapor para produção de hidrogênio	20
2.2 Ácido butírico como molécula modelo	22
2.3 Catalisadores de níquel na reforma a vapor.....	24
2.4 Vanádio como catalisador	25
2.5 Zinco como catalisador.....	27
2.6 Níobio como catalisador.....	28
 3 OBJETIVOS	
3.1 Objetivo geral	31
3.2 Objetivos específicos.....	31
 4 MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1 Preparação dos catalisadores	32
4.2 Caracterização dos catalisadores	
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)	34
4.2.2 Difração de raios X pelo método do pó <i>ex situ</i> e <i>in situ</i> (DRX).....	34
4.2.3 Redução à temperatura programada (RTP)	35
4.2.4 Fisissorção de nitrogênio	36
4.2.5 Análise termogravimétrica (ATG)	36
4.2.6 Análise de acidez por adsorção de piridina	37
4.2.7 Espectroscopia de absorção de raios X <i>in situ</i>	39
4.2.8 Dessorção à temperatura programada (DTP)	39
4.3 Testes catalíticos.....	40
 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1 Caracterização dos catalisadores	

5.1.1 Análise termogravimétrica dos precursores	43
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)	47
5.1.3 Fisissorção de nitrogênio	61
5.1.4 Difração de raios X pelo método do pó <i>ex situ</i>	53
5.1.5 Redução à temperatura programada (RTP)	57
5.1.6 Análise de redução <i>in situ</i> por DRX.....	61
5.1.7 Análise de acidez por adsorção de piridina	65
5.1.8 Espectroscopia de absorção de raios X <i>in situ</i>	69
5.1.9 Dessorção à temperatura programada (DTP)	71
5.2 Testes catalíticos.....	72
 6 CONCLUSÃO.....	 88
 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 90

1 INTRODUÇÃO

Novos processos para a geração de energia alternativa e limpa são bastante pesquisados e cerca de 80 % da necessidade energética mundial é suprida, direta ou indiretamente, a partir de combustíveis fósseis (HAN *et al.*, 2013; BILAL; JACKSON, 2012). O hidrogênio atrai muita atenção como um combustível alternativo, para ser aplicado em células eletroquímicas, por possuir uma alta densidade energética (120,7 kJ/g) e não emitir poluentes ambientais durante a sua queima, como NO_x e CO_x. Quase todo o H₂ produzido é obtido a partir da reforma do petróleo bruto, carvão e gás natural (MARCHIONNA *et al.*, 2008; BSHISH *et al.*, 2010). Outra forma de obtenção de hidrogênio seria a partir de biomassa, uma fonte renovável e sustentável para o futuro. Muitas tecnologias químicas e biológicas estão disponíveis para a geração de biocombustíveis a partir da biomassa, como pode ser observado na Figura 1 (MOHANTY; PANT; MITTAL, 2015).

Nas últimas décadas, a biomassa tem sido considerada como uma matéria-prima para o processo de gaseificação (ou pirólise lenta) para produzir gás de síntese, que consiste na mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Este processo é feito com ou sem a utilização de catalisadores. Porém, o processo de gaseificação apresenta como desvantagem a baixa eficiência térmica, que fica entre 30 e 50 %, problema ocorrido devido à grande quantidade de água presente na biomassa (JEONG *et al.* 2011; WICHER, *et al.* 2013).

A biomassa também pode passar pelo processo de pirólise rápida, resultando no chamado bio-óleo, que consiste em uma mistura complexa de vários compostos oxigenados alifáticos e aromáticos. A produção de hidrogênio se dá, então, através da reforma à vapor catalítica desse bio-óleo. Porém, neste processo, os catalisadores são rapidamente desativados pela deposição de coque e oligômeros durante a reação. Dessa forma, estudos desse processo são feitos utilizando componentes presentes no bio-óleo, como o ácido acético, presente em cerca de 32 % em massa, que é um modelo dos compostos oxigenados do bio-óleo (MOHANTY; PATEL; PANT, 2012; VAKILI; ESLAMLOUEYAN, 2012).

Os ácidos graxos voláteis (AGV), obtidos pela digestão anaeróbia de biomassa, podem também servir como fontes pioneiras de biocombustíveis no futuro (CHANG; FUO; LUO, 2012). No processo de digestão anaeróbia ou fermentação ácida, microrganismos decompõem a biomassa na ausência de oxigênio (PENTEADO *et al.* 2013). Este processo é amplamente utilizado no tratamento de águas residuárias e rejeitos orgânicos, como efluentes industriais e esgoto. Apresentando uma grande redução de massa e volume do material após a digestão. Após a digestão anaeróbia desses materiais, os rejeitos orgânicos, incluindo carboidratos,

lipídeos e proteínas são convertidos em diversos compostos como o ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico (BURTON; STENSEL, 2003; PENTEADO, 2012).

Figura 1. Diferentes rotas de conversão de biomassa para biocombustíveis.

Fonte: Adaptado de MOHANTY; PANT; MITTAL, 2015.

Dentre várias tecnologias na área de reforma, a reforma a vapor é considerada como a mais promissora para a produção de hidrogênio devido às suas altas conversões. Catalisadores de níquel são bastante empregados nas reações de reforma a vapor pelo fato de apresentarem uma excelente atividade e um baixo custo (AN *et al.*, 2011). Porém, catalisadores baseados em Ni/Al₂O₃ sofrem uma desativação significativa causada pela deposição de carbono durante a reação de reforma. A alumina possui características adequadas para servir como suporte para os catalisadores, sendo amplamente utilizada com este fim na catálise. A identidade do suporte afeta fortemente a atividade dos catalisadores de níquel, assim, muitos estudos são feitos no sentido de aumentar a atividade e durabilidade desses catalisadores (PANT *et al.*, 2013; PEYMANI; ALAVI; REZAEI, 2017).

Outro fator importante é a acidez do suporte que também influencia o desempenho dos catalisadores de níquel suportados nas reações de reforma a vapor. Isto porque a acidez do suporte está diretamente relacionada aos vários caminhos que a reação de reforma pode seguir. A modificação textural também tem sido estudada a fim de alcançar alto desempenho catalítico nesse tipo de reação (BIMBELA *et al.* 2007; GOICOECHEA *et al.*, 2015).

Com o objetivo de melhorar ou adequar essas propriedades tão importantes, os suportes podem ser modificados com os chamados promotores. Estes são substâncias que adicionadas em pequenas proporções aos catalisadores melhoram a estabilidade, atividade ou seletividade para a reação desejada. Os óxidos de elementos com valência cinco ou maior, como a vanádia e a nióbia, são estudados como promotores catalíticos devido à capacidade que possuem de interagir com o suporte ou com a fase ativa (KARNEVO; HARLIN; KRAUSE, 2003).

As propriedades catalíticas da fase ativa do óxido de vanádio (V₂O₅) depositado sobre a superfície de um óxido suporte de elevada área específica podem ser influenciadas por este suporte e pela dispersão do componente ativo. Estas propriedades são relacionadas à modificação na coordenação e na natureza das espécies de vanádio e, o V₂O₅ suportado exibe propriedades químicas e eletrônicas que se diferenciam totalmente das propriedades encontradas no pentóxido de vanádio mássico, tanto em meio aquoso como no estado sólido (OLIVEIRA, 2013).

Diversos estudos mostraram que a utilização de promotores com propriedades básicas e redox, como os óxidos MgO, CeO₂ e ZnO, permitiram a diminuição da formação de compostos carbonáceos nas reações de reforma à vapor do etanol e do ácido acético (GHODS; MESHKANI; REZAEI, 2016). O ZnO também é capaz de atuar sozinho, como

catalisador, apresentando seletividade para as reações de reforma à vapor (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; AMJAD *et al.*, 2015).

Os catalisadores contendo nióbio apresentam alta estabilidade e forte interação entre o metal e o suporte. Estudos feitos com catalisadores baseados em aluminas modificadas com óxido de nióbio (Nb_2O_5) mostraram que a deposição de nióbia na superfície da alumina leva a uma distribuição diferente dos sítios básicos e ácidos. Assim, um balanço entre estes dois efeitos pode a um melhor desempenho na reação desejada com relação à alumina pura (ROCHA *et al.*, 2012).

Neste sentido, visando uma possível produção de hidrogênio a partir dos produtos gerados no tratamento anaeróbico de águas residuárias, o ácido butírico foi utilizado como molécula modelo na reação de reforma à vapor. Catalisadores baseados em níquel e γ -alumina modificados com V_2O_5 , Nb_2O_5 e ZnO foram preparados, caracterizados e aplicados na reação de reforma à vapor do ácido butírico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reação de reforma a vapor

A reação de reforma a vapor é o processo mais utilizado para produção de hidrogênio na indústria. Esse processo ocorre em duas etapas catalíticas em reatores distintos: uma em alta temperatura (reações de reforma) e a outra em temperatura mais baixa (reações de troca água-gás ou Water Gas Shift Reaction - WGSR) (PANT *et al.*, 2013). Nas reações de reforma, primeira etapa, ocorre a conversão da mistura combustível/vapor de água em uma mistura de gases que apresenta, geralmente, como produtos majoritários o hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) e, como produtos secundários o monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) e outros subprodutos dependendo dos parâmetros de operação. A segunda etapa, de baixa temperatura, consiste na remoção do CO e, conseqüentemente, uma produção adicional de H_2 através da reação catalítica reversível exotérmica entre o CO e o vapor de água (XIE *et al.*, 2015; SENSENI; MESHKANI; REZAEI, 2016).

Atualmente, a produção de hidrogênio é feita principalmente através da reforma a vapor de combustíveis fósseis como o gás natural e nafta. A produção de H_2 a partir desses combustíveis apresenta algumas desvantagens como o consumo adicional de combustíveis fósseis e uma alta liberação de CO_2 pra atmosfera (NOGUEIRA *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2015). Assim, a utilização de biomassa é vista como uma alternativa aos combustíveis fósseis para a produção de H_2 , sendo uma fonte renovável e menos poluente. Dentre os combustíveis provenientes da biomassa utilizados na reforma a vapor destaca-se o etanol, além de estudos feitos com o glicerol, um subproduto gerado na produção do biodiesel, e o bio-óleo (SALEHI *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2015; VAIRAKANNU; KUMARI, 2016).

O etanol é um combustível que se mostra bastante viável por ser derivado da biomassa, de fácil armazenamento e com grande infra-estrutura de produção e distribuição no Brasil (ELIAS; LUCRÉDIO; ASSAF, 2013). Elias (2013) estudou a reforma a vapor do etanol utilizando catalisadores baseados em Ni-Ca/ Al_2O_3 e observou a dependência da seletividade do H_2 com a temperatura, variando de 550 °C a 650 °C, concluindo que na maior temperatura se obtém uma melhor seletividade para H_2 . Estudos mostram que a produção de hidrogênio nas reações de reforma atinge um valor máximo em temperaturas próximas a 600 °C, permanecendo constante a partir desta temperatura (TRANE-RESTRUP; DAHL; JENSEN, 2013; MARTINS, 2014; SONG *et al.*, 2016).

Com o aumento da produção de biodiesel, um excesso de glicerol é gerado e este subproduto acaba se tornando um resíduo. Uma quantidade significativa de glicerol é obtida como um subproduto na produção de biodiesel através da transesterificação de óleos vegetais. Vários trabalhos mostram que a conversão do glicerol a hidrogênio através da reforma a vapor é uma alternativa interessante se comparado a outros álcoois. A reforma a vapor do glicerol é um processo endotérmico que pode ser efetuado em uma faixa de temperatura que varia de entre 300 °C e 900 °C sob pressão atmosférica, em que cada mol de glicerol é capaz de fornecer, teoricamente, sete mols de hidrogênio (BOBADILLA *et al.*, 2014; SENSENI; MESHKANI; REZAEI, 2016; PAPAGERIDIS *et al.*, 2016; KOUSI *et al.*, 2016).

A partir da pirólise rápida da biomassa se obtém o chamado bio-óleo que consiste em uma mistura de compostos de vários grupos: ácidos, aldeídos, alcoóis, cetonas, fenóis e açúcares. Assim, devido à composição extremamente heterogênea do bio-óleo, as pesquisas são mais focadas na reforma a vapor de um componente modelo, como o ácido acético. A reforma a vapor catalítica do ácido acético é bastante estudada por este ser o componente majoritário do bio-óleo. O ácido acético pode ser obtido também a partir do processo de fermentação da biomassa (PANT *et al.*, 2013; NOGUEIRA *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2015; MONDAL *et al.*, 2016). Nogueira *et al.* (2014) observaram uma maior seletividade para H₂ ao estudar a reforma a vapor do ácido acético a 600 °C utilizando catalisadores baseados em Ni/Al₂O₃.

Assim, a reação de reforma a vapor de compostos oxigenados ocorre segundo a seguinte reação (Reação 1), fortemente endotérmica (TRANE-RESTRUP; DAHL; JENSEN, 2013):

Acompanhada pela reação de deslocamento gás-água (reação de shift) (Reação 2):

Resultando na reação global, representada pela Reação 3:

Reação 3

Também se deve considerar a possibilidade de formação de carbono pela decomposição de monóxido de carbono pela conhecida reação de Boudouard (Reação 4):

Reação 4 **2.2 Ácido butírico como molécula modelo**

Um dos fatores limitantes para a produção, na grande maioria das atividades agroindustriais desenvolvidas no Brasil e no mundo, é a geração de resíduos e efluentes. As águas residuárias lançadas nos cursos d'água prejudicam seu uso e formam zonas anaeróbias, com liberação de metano, fenóis e ácido sulfídrico. Os fenóis, por exemplo, são tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, podem inibir o crescimento dos microrganismos nos processos biológicos de tratamento e, em concentrações acima de 1 mg.L⁻¹, afetam a vida aquática (VEERESH; KUMAR; MEHROTA, 2005; LUCAS *et al.*, 2015).

A digestão anaeróbia é uma das melhores alternativas para o tratamento de subprodutos altamente poluidores, como resíduos sólidos, efluentes da agroindústria, esgoto sanitário doméstico e até mesmo dejetos de animais. Para o tratamento de efluentes industriais com alto teor de matéria orgânica, têm sido aplicados reatores anaeróbios, que apresentam vantagens técnicas e econômicas (PENTEADO *et al.*, 2016; MOHANTY; PANT; MITTAL, 2015).

O processo de digestão anaeróbia pode ser dividido em duas etapas: acidogênese e metanogênese. A geração de ácidos graxos voláteis de cadeia curta e hidrogênio, necessários para o equilíbrio da fermentação metanogênica, ocorre no primeiro estágio da digestão anaeróbia, denominado de acidogênese. A hidrólise da glicose pelas bactérias acidogênicas, de mais rápido crescimento, geram os ácidos acético, propiônico e butírico, de acordo com as reações 5 a 7 (SHIDA, 2008; CHITSAZAN *et al.*, 2016):

Reação 5 **Reação 6** **Reação 7**

Penteado (2012) ao estudar o tratamento de águas residuárias em biorreatores anaeróbios para produção biológica de hidrogênio detectou como principais produtos intermediários o ácido butírico, ácido acético e etanol. Além de outros como o ácido propiônico e o ácido láctico como pode ser observado na Figura 2, onde, o ácido butírico chegou a representar 35 % dos produtos intermediários solúveis.

Figura 2. Principais produtos intermediários detectados durante o tratamento de águas residuárias.

Ácido acético (—●—), ácido butírico (—■—), ácido láctico (—×—), ácido propiônico (—+—) e etanol (—).

Fonte: Penteado, 2012.

Jeong *et al.* (2011) estudou a reforma a vapor de ácidos graxos voláteis como moléculas modelo de biomassa, dentre eles o ácido butírico, utilizando catalisadores de platina suportados em alumina. As reações foram realizadas em reator de leito fixo na

temperatura de 600 °C. Para o ácido butírico foi observada uma conversão de até 99,4 % e um rendimento para hidrogênio 73,4 %, utilizando excesso de água em uma razão molar vapor:carbono igual a 9.

Assim, temos para o ácido butírico como reação global de reforma a vapor (Reação 8):

Reação 8

2.3 Catalisadores de níquel suportados em alumina na reforma a vapor

O níquel (Ni) apresenta alta atividade catalítica e é aplicado em diversas reações, como, por exemplo, na hidrogenação, na desidrogenação e na hidrogenólise. Também é muito utilizado em processos industriais de craqueamento e hidrotratamento de derivados de petróleo, na hidrogenação de óleos vegetais, na reforma a vapor de gás natural dentre outros exemplos. A alta atividade e o baixo custo tornaram os catalisadores baseados em níquel os mais empregados na obtenção de hidrogênio ou gás de síntese, a partir de compostos orgânicos (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2014). Na reforma a vapor do metano, por exemplo, processo responsável pela maior parte da produção industrial de hidrogênio, é empregado catalisador do tipo Ni/Al₂O₃. Vários estudos avaliaram as propriedades catalíticas do níquel metálico e mostraram a alta atividade desse metal na ruptura de ligações C-C, C-H, C-O e O-H, o tornando especialmente adequado às reações de reforma a vapor (NICHELE *et al.*, 2014; GUAN *et al.*, 2016; TRIBALIS *et al.*, 2016).

Os suportes catalíticos são materiais capazes de dispersar os agentes ativos com o objetivo de aumentar a eficácia do processo ou a resistência mecânica de um catalisador suportado, não sendo necessariamente ativo na reação. A alumina tem sido empregada como o principal suporte de catalisadores de níquel para produção de hidrogênio, devido às suas propriedades como: elevada área superficial específica, porosidade, resistência térmica e química. A principal matéria-prima para a produção da alumina é o mineral bauxita e quando calcinada ou sinterizada, a alumina pode apresentar diversas fases cristalográficas, dentre elas temos: a γ -alumina e outras aluminas de transição (γ , δ , θ , η , ρ , κ , χ). A gama-alumina (γ -Al₂O₃) é uma das formas comercialmente mais utilizadas e apresenta propriedades ácidas na

forma de sítios de Lewis (CAO; RAMBO; SIEBER, 2004; SUN; AUROUX; SHEN, 2006; BIZKARRA *et al.*, 2015; GUAN *et al.*, 2016).

A reforma a vapor de compostos orgânicos derivados da biomassa utilizando catalisadores baseados em Ni/Al₂O₃ foi investigada por Chitsazan (2016). Neste estudo foi observado que esse tipo de catalisador foi ativo para a reforma a vapor do fenol e do naftaleno mesmo quando misturados com alcoóis de cadeia curta. Utilizando misturas desses compostos em reações realizadas a 700 °C foi alcançada uma conversão total dos reagentes e um rendimento para H₂ superior a 80 %.

Bizkarra e colaboradores (2015) estudaram a produção de hidrogênio a partir do n-butanol, como modelo do bio-óleo, utilizando catalisadores de níquel sobre alumina modificadas com CeO₂, La₂O₃ e MgO. Os autores observaram que utilizando somente o suporte alumina modificado com óxido de cério já havia atividade na reação, porém, os testes com o catalisador também evidenciaram a importância do níquel para quebrar ligações e aumentar o rendimento do hidrogênio.

Dessa forma, a adição de um metal em baixo teor, ao catalisador de níquel pode agregar propriedades catalíticas conduzindo a um catalisador otimizado. Na maior parte dos casos, a interação entre os átomos dos diferentes metais promove o aumento da estabilidade dos cristais de níquel por meio do controle do tamanho dos agregados, ocorrendo um aumento na dispersão. Além disso, a adição de outro metal também pode contribuir para a estabilidade química, aumentando a interação dos átomos de níquel com o segundo metal, dificultando a oxidação do níquel durante a reação (SUN; AUROUX; SHEN, 2006; DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2014; GONZÁLEZ-GIL *et al.*, 2016).

2.4 Catalisadores modificados com vanádio

Os catalisadores a base de vanádio vêm recebendo atenção nos últimos anos devido à sua elevada atividade e seletividade em vários processos industriais, tais como reações de oxidação de hidrocarbonetos, metanol, fenol, o-xileno, monóxido de carbono, dióxido de enxofre e em reações de redução do NO para NH₃ (BRAGA *et al.*, 2016). Muito se discute sobre a natureza de seus sítios ativos, a sua interação com o suporte catalítico e a sua interação com os compostos químicos que serão catalisados (KANERVO *et al.*, 2003; McCANN; WAGNER; HASSE, 2013). As propriedades catalíticas do óxido de vanádio resultam de vários fatores eletrônicos e estruturais. A vanádio possui os orbitais *d*

parcialmente preenchidos que são responsáveis por uma grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas (CARRERO *et al.*, 2013; WACHS, 2013; MARBERGER *et al.*, 2016).

O estado de oxidação do vanádio pode variar de +2 a +5 e, estes múltiplos estados de oxidação, permitem a conversão para óxidos de diferentes estequiometrias, devido aos processos de oxidação e redução. Este é um fator fundamental para a sua atividade e seletividade. A estrutura cristalina do pentóxido de vanádio (Figura 3) é incomum, sendo constituído por bipirâmides trigonais distorcidas de unidades VO_5 , compartilhando arestas com outras unidades, para formar cadeias duplas em zigue-zague. A sua atividade catalítica pode estar associada à sua propriedade de ligar e liberar oxigênio reversivelmente, quando aquecido. Os íons oxigênio são removidos com facilidade da rede cristalina do V_2O_5 , originando vacâncias na estrutura do cristal e um rearranjo na esfera de coordenação do metal (OLIVEIRA, 2013; CARRERO *et al.*, 2014; LOPES *et al.*, 2015).

Figura 3. Estrutura cristalina do pentóxido de vanádio (V_2O_5).

Fonte: University of Liverpool. Disponível em: <http://www.chemtube3d.com/solidstate/SS-V2O5.htm>

As propriedades catalíticas do V_2O_5 podem ser aprimoradas e modificadas quando se utiliza ele na forma suportada. Muitas informações sobre a estrutura molecular do V_2O_5 na forma suportada são obtidas por espectroscopia Raman, Infravermelho, XANES/EXAFS, dentre outras. Os resultados obtidos através destas técnicas indicam que o vanádio superficial possui ligações terminais $\text{V}=\text{O}$ e três pontes $\text{V}-\text{O}-\text{M}$, onde o M pode ser outro átomo de vanádio ou o cátion do suporte. Assim, o tipo de suporte empregado contribui diretamente

para a dispersão da fase ativa, pois, a interação fase ativa/suporte pode promover a atividade catalítica, tornando o catalisador mais seletivo (MITRAN *et al.*, 2012; ALMEIDA *et al.*, 2016).

Trabalhos desenvolvidos por GONZÁLEZ-GIL *et al.* (2016) mostram a caracterização de catalisadores baseados em Ni-V suportados em alumina comercial testados na reforma a vapor do biogás para produção de hidrogênio. Os autores afirmaram que a modificação dos catalisadores com vanádio influenciou no tipo de espécies de NiO e as propriedades redox do níquel resultando em uma melhora notável da atividade catalítica na reação de reforma a vapor do biogás, suprimindo também a formação de coque. Esse mesmo sistema catalítico foi aplicado na reforma a vapor do dimetil éter alcançando uma conversão completa a 500 °C. A partir destes estudos os autores observaram que o vanádio, mesmo com um teor em massa próximo a 1 %, age como um promotor nessas reações devido à melhoria das propriedades redox do Ni.

2.5 Catalisadores modificados com zinco

A estrutura termodinamicamente mais estável do óxido de zinco (ZnO) é a do tipo wurtzita (Figura 4), na qual o oxigênio e o zinco apresentam geometria tetraédrica de ZnO_4 orientados em uma só direção, com camadas ocupadas por átomos de zinco que se alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio. A coordenação espacial tetraédrica do ZnO, causa polaridade ao cristal e indica a presença de ligação químicas do tipo sp^3 . Porém, a ligação entre os elementos Zn-O possui um forte caráter iônico, assim, o ZnO está no limite entre ser classificado como um composto covalente e iônico (SILVA, 2011; OZGUR *et al.*, 2005; BARRIOS *et al.*, 2015).

A cristalinidade é o fator que mais influencia a atividade catalítica do ZnO. Devido às suas propriedades, o ZnO apresenta atividade óptica e elétrica proporcionando várias possibilidades de aplicação, como em dispositivos óptico-eletrônicos, sensores químicos, biosensores e catálise. Além disso, o ZnO apresenta como vantagens a grande disponibilidade, o baixo custo e o fato de não ser tóxico (MATEOS-PEDREDO *et al.*, 2015; DAVIDSON; SUN; WANG, 2016).

Figura 4. Estrutura cristalina do óxido de zinco (ZnO).

Fonte: American Chemical Society. Disponível em:

<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/z/zinc-oxide.html>

HULL & TRAWCZYNSKI (2014) aplicaram catalisadores contendo zinco na reação de reforma a vapor do etanol e observaram que o grau de conversão do etanol para hidrogênio depende das propriedades ácidas e básicas da superfície do catalisador. Os resultados obtidos sugeriram que a presença do zinco na estrutura facilitou a redução da fase ativa, aumentando a atividade do material para a reação de reforma. Em outro estudo Davidson e colaboradores (2016) estudaram o efeito da adição de ZnO sobre os catalisadores na dissociação da água durante a reforma a vapor do etanol. Isto porque a água desempenha um papel importante na oxidação do metal ativo e nas espécies de carbono fazendo parte de um ciclo redox que pode minimizar a deposição de coque no catalisador. Neste estudo, os autores concluíram que a dissociação da água na superfície do catalisador pode ser ajustada através da adição de um material promotor, no caso, o óxido de zinco. Levando a um grau mais elevado de dissociação de H₂O favorecendo uma reação de reforma a vapor completa.

2.6 Catalisadores modificados com nióbio

O nióbio forma óxidos com estados de oxidação +2, +4, +5, porém, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), com estado de oxidação +5 é o mais estável. O Nb₂O₅ geralmente possui em sua estrutura cristalina octaedros de NbO₆ (Figura 5). Constitui uma excelente opção em catálise ácida, podendo ser utilizado como uma fase suportada e também associado a outros metais (BRAGA, 2007; ROCHA *et al.*, 2012). Em sistemas suportados, tanto o Nb₂O₅ como o suporte podem adquirir propriedades físicas e químicas diferentes daquelas apresentadas para

o Nb_2O_5 mássico e o suporte, assim, o sistema pode ganhar estabilidade térmica (BRANDÃO *et al.*, 2009; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015; GARCÍA-SANCHO *et al.*, 2015).

Figura 5. Estrutura cristalina do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).

Fonte: Gatehouse; Wadsley, 2004.

Os sistemas contendo Nb são efetivamente aplicados em muitos processos catalíticos, devido à elevada atividade catalítica, seletividade e estabilidade destes materiais. Compostos e sistemas suportados contendo nióbio são destacados em várias reações: despoluição, reações de oxidação seletiva, hidrogenação, conversão de hidrocarbonetos, desidrogenação, condensação, polimerização, isomerização, hidrotratamento, fotoquímica, eletroquímica, hidrólise, craqueamento, dimerização, trimerização, alquilação, metátese de olefinas, esterificação ácidos carboxílicos com álcoois. Porém, a maior aplicação desses sistemas com nióbio é na área de catálise de oxidação (SUN; AUROUX; SHEN, 2006; FU; WAGNER, 2007; AMJAD *et al.*, 2015).

O nióbio se destaca por apresentar uma forte interação metal-suporte, fator fundamental para a obtenção de um catalisador ativo e estável. A atividade, seletividade e estabilidade dos materiais contendo nióbio, em diversas reações catalíticas, são características resultantes das variações das ligações Nb-O, das espécies superficiais e das interações do nióbio com outros óxidos. E, as propriedades redox e ácida destes catalisadores são decorrentes das interações Nb-O-suporte (GUARIDO *et al.*, 2008; GARCÍA-SANCHO *et al.*, 2015; KREISSL *et al.*, 2016).

SUN, AUROUX & SHEN (2006) estudaram a reação de reforma do dimetoximetano (DMM) para a produção de hidrogênio utilizando catalisadores modificados com Nb_2O_5 . E observaram que os catalisadores tradicionais para reforma, suportados em Al_2O_3 , quando modificados com nióbio foram efetivos na reforma do DMM, alcançando uma conversão total em CO_x e H_2 na temperatura de 500 °C. No estudo da influência das espécies de nióbio suportadas na atividade catalítica, GARCÍA-SANCHO *et al.* (2015) comprovaram que as propriedades ácidas do catalisador estão diretamente relacionadas com as espécies superficiais de nióbio.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver catalisadores a base de Ni suportados em γ -Al₂O₃ promovidos com V, Zn e Nb para a obtenção de H₂ a partir da reação de reforma a vapor do ácido butírico, avaliando o efeito da adição de diferentes percentuais dos promotores catalíticos, através da caracterização dos catalisadores e ensaios catalíticos, visando uma maior estabilidade dos materiais, assim como um aumento da seletividade e atividade para obtenção de H₂.

3.2 Objetivos específicos:

- (i) Preparar catalisadores de Ni suportados em gama alumina modificados com vanádio, zinco e nióbio, variando a concentração em massa destes metais de 2,5 a 10 % em massa;
- (ii) Realizar a caracterização físico-química e textural dos catalisadores preparados;
- (iii) Avaliar o efeito da temperatura de reação no desempenho dos catalisadores na reforma a vapor do ácido butírico;
- (iv) Estudar o efeito da adição de diferentes percentuais dos metais V, Zn e Nb na seletividade e na atividade para a produção de H₂;
- (v) Quantificar os produtos formados após a reação de reforma a vapor do ácido butírico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos catalisadores

Como suporte para os catalisadores foi utilizada a γ -alumina (γ -Al₂O₃) da Alfa Aesar com 200 m².g⁻¹ de área superficial específica. A γ -Al₂O₃ foi triturada e peneirada (80 mesh) e em seguida calcinada a 500 °C durante 3 h com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ para remoção de impurezas e estabilização térmica. Para a adição de óxido de níquel ao suporte de alumina foi utilizado o método de impregnação aquosa, utilizando como precursor do Ni o nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O; Vetec). Uma quantidade de sal de níquel foi impregnada no suporte para se obter concentração mássica final de 10%Ni⁰/ γ -Al₂O₃. A impregnação foi feita através da adição do suporte (γ -Al₂O₃) e da solução contendo o sal de Ni em um béquer com temperatura ajustada para 70 °C sob agitação durante 3 h. Em seguida, o material foi seco em estufa a 100 °C durante 24 h e após isso foi calcinado em mufla sob fluxo de ar sintético (30 mL min⁻¹) a 650 °C por 3 h. O catalisador aqui obtido foi identificado como 10NiAl₂O₃, onde o número 10 se refere a porcentagem em massa de Ni em γ -Al₂O₃.

- Síntese dos catalisadores modificados com vanádio

Como precursor do V₂O₅ foi utilizada uma solução aquosa de metavanadato de amônio (NH₄VO₃; Vetec). O metavanadato de amônio foi impregnado no suporte (γ -Al₂O₃) em um béquer com temperatura ajustada para 70 °C sob agitação durante 3 h, para se obter teores de 2,5; 5 e 10 % em massa de V. Em seguida, as amostras foram secas em estufa por 24 h e calcinadas em fluxo de ar sintético (30 mL min⁻¹) a 650 °C por 3 h. Após as etapas de secagem e calcinação, uma solução contendo nitrato de níquel foi preparada e impregnada no material a modo de se obter concentração mássica de 10 % de Ni⁰. Finalmente, os catalisadores contendo Ni e V foram secos e calcinados novamente nas mesmas condições descritas acima. Na Tabela 1 é apresentada a composição nominal dos catalisadores e suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 1. Nomenclatura dos catalisadores modificados com vanádio.

Composição Nominal (Fração mássica, %)	Catalisadores (Nomenclatura)
10%Ni2,5%V/ γ -Al ₂ O ₃	10Ni2,5VAl ₂ O ₃
10%Ni5%V/ γ -Al ₂ O ₃	10Ni5VAl ₂ O ₃
10%Ni10%V/ γ -Al ₂ O ₃	10Ni10VAl ₂ O ₃

- Síntese dos catalisadores modificados com zinco

O precursor do Zn utilizado foi uma solução aquosa de nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂·6H₂O; Synth). Para a síntese dos catalisadores foi utilizado o mesmo procedimento adotado para os catalisadores com V. Na Tabela 2 está apresentada a composição nominal dos catalisadores e suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 2 – Nomenclatura dos catalisadores modificados com zinco.

Composição Nominal (Fração mássica, %)	Catalisadores (Nomenclatura)
10%Ni2,5%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	10Ni2,5ZnAl ₂ O ₃
10%Ni5%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	10Ni5ZnAl ₂ O ₃
10%Ni10%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	10Ni10ZnAl ₂ O ₃

- Síntese dos catalisadores modificados com nióbio

Como precursor do Nb utilizado foi uma solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n) cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Para a síntese dos catalisadores foi utilizado o mesmo procedimento adotado para os catalisadores com V e Zn. Na Tabela 3 está apresentada a composição nominal dos catalisadores e suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 3 – Nomenclatura dos catalisadores modificados com nióbio.

Composição Nominal (Fração mássica, %)	Catalisadores (Nomenclatura)
10%Ni2,5%Nb/ γ -Al ₂ O ₃	10Ni2,5NbAl ₂ O ₃
10%Ni5%Nb/ γ -Al ₂ O ₃	10Ni5NbAl ₂ O ₃
10%Ni10%Nb/ γ -Al ₂ O ₃	10Ni10NbAl ₂ O ₃

4.2 Caracterização dos Catalisadores

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)

A análise de MEV foi utilizada para estudar os aspectos morfológicos (tamanho, forma e distribuição do tamanho das partículas) dos materiais sólidos, visto que estes podem influenciar o comportamento físico-químicos dos catalisadores. A análise de EDX foi utilizada para quantificar a composição química dos catalisadores, onde a emissão de raios X indica a variação da massa atômica das espécies e o espectro obtido consiste em uma série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra.

O equipamento utilizado foi um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeis, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de berílio, Oxford, modelo 7060 operando com feixes eletrônicos de 20 kV e resolução 133 eV.

Para a análise, uma pequena quantidade do material sólido foi posta em contato com uma fita de carbono colada sobre o porta-amostra. A amostra foi, então, recoberta com uma camada fina de ouro por pulverização catódica para contato elétrico em um metalizador Bal-Tec MED 020.

4.2.2 Difração de raios X pelo método do pó *ex situ* e *in situ* (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as estruturas cristalinas presentes nos materiais sólidos. A análise de DRX *ex situ* foi feita utilizando o equipamento Difractômetro URD-6 Carl Zeiss com radiação K α do cobre $\lambda = 1,5406$ Å, tensão de 40 kV,

corrente de 30 mA, velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, com o ângulo 2θ percorrido de 20° a 80° .

Para as análises de DRX *in situ* foi utilizado um difratômetro Huber e detector Cyberstar acoplado a uma câmara de aquecimento na linha de luz XRD-2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, Brasil. O comprimento de onda usado foi de $1,5406 \text{ \AA}$ e ângulo 2θ de 40 a 50° . A amostra foi aquecida até 750°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob fluxo de hidrogênio ($5\%\text{H}_2/\text{He}$; $100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$). Assim, obteve-se a cinética de redução para caracterizar os catalisadores em relação às fases oxidadas e metálicas presente durante o processo de redução.

Para determinação do tamanho médio dos cristalitos foi utilizada a equação de Scherrer (KLUNG; ALEXANDER, 1962) (Equação 1) e utilizou-se a largura à meia altura relativa ao plano cristalográfico (200) do Ni^0 .

Equação 1

$$d_{\text{Ni}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

θ = ângulo de Bragg

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

λ = comprimento de onda da radiação

β = Largura do pico à meia altura

A identificação das fases foi realizada por comparação com as fichas dos padrões, utilizando o programa Search-Match.

4.2.3 Redução à temperatura programada (RTP)

A técnica de RTP consiste em submeter a amostra a um aquecimento sob condições programadas utilizando fluxo de hidrogênio como agente redutor. Assim, pode-se fazer a medida do consumo de H_2 mediante um detector de condutividade térmica. O perfil gráfico de RTP consiste de um ou mais picos e que cada pico formado corresponde a um processo de redução, envolvendo um óxido particular presente na amostra. A área do pico é proporcional a quantidade total de H_2 consumido na redução da espécie identificada. Essa técnica pode ser

aplicada para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis, sendo utilizada para estudar as temperaturas de redução.

As análises de RTP foram feitas em um equipamento Micromeritics modelo ChemiSorb 2750. Para análise foi utilizado um reator de quartzo em forma de U e 100 mg de amostra. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 1000 °C a 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de 10% H₂/Ar (5mL.min⁻¹).

4.2.4. Fisissorção de nitrogênio

A determinação da área superficial específica dos catalisadores baseia-se no volume de nitrogênio adsorvido necessário para formar uma monocamada na superfície a ser analisada. Este volume pode ser calculado a partir do volume de gás adsorvido em diversas pressões relativas p/p_0 , na temperatura do nitrogênio líquido. As análises de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas no equipamento NOVA 1000e Quantachrome Instruments.

As amostras foram previamente tratadas a 120 °C, durante 5 h, sob vácuo, para eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. A área específica foi determinada através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a -196 °C no intervalo de pressão parcial de 0,05 < p/p_0 < 0,28, determinando também os raios médios e o volume total de poros.

4.2.5 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica experimental em que a massa de uma amostra é medida em função da temperatura. O resultado de uma análise termogravimétrica é usualmente uma curva de massa versus temperatura ou tempo (TG). Uma outra representação complementar é a primeira derivada da curva TG, conhecida com termogravimetria diferencial ou curva DTG. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo (TG/DSC1) Star^e System com controlador de gás modelo GC200.

Para avaliar a decomposição dos precursores dos catalisadores foi utilizada a faixa de temperatura de 25 a 1000° C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar (50mL.min⁻¹), utilizando um porta amostra de alumina com 10 mg de amostra.

As análises termogravimétricas para determinação do carbono formado após a reação foram feitas na faixa de temperatura de 25 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar sintético (50mL.min⁻¹), utilizando um porta amostra de alumina com 10 mg de amostra. Para a quantificação dos resíduos carbonáceos, a partir dos dados de TG calculou-se a taxa média de formação de carbono (R_c), que é a relação entre a perda de massa, devido à presença de carbono, com a massa de catalisador e o tempo de reação, de acordo com a Equação 2. A perda de massa relativa ao carbono foi calculada a partir da área do pico da primeira derivada de cada termograma na faixa de temperatura de 400 a 600 °C.

Equação 2

$$R_c = \frac{mC}{m_{cat} \times t}$$

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

4.2.6 Análise de acidez por adsorção de piridina

A acidez foi analisada pelo método de adsorção de piridina gasosa, utilizando as técnicas complementares de TG/DTG e FT-IR. A adsorção de piridina foi feita de acordo com o esquema apresentado na Figura 6:

Figura 6. Esquema do sistema utilizado para adsorção de piridina.

Foi pesado cerca de 30 – 40 mg das amostras. As amostras foram aquecidas no forno durante 1h a 300 °C para retirada de água, deixando passar fluxo de nitrogênio (N₂) a 100 mL.min⁻¹. O forno foi resfriado até 150 °C e, após a temperatura estabilizar, abriu-se o recipiente com piridina (letra A no esquema), então, a piridina diluída em N₂ foi passada pelas amostras durante 1 h. Após passar a piridina, a temperatura foi mantida em 150 °C, deixando passar apenas N₂ para retirar a piridina fisicamente adsorvida.

Após esse processo, as amostras foram analisadas por TG/DTG e FTIR. A análise termogravimétrica foi feita sob fluxo de N₂ em um intervalo de temperatura de 25 a 800 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

O número de sítios ácidos foi calculado como se segue (GHESTI *et al.*, 2007):

1. A partir da massa total (M_{total}) de uma amostra com piridina adsorvida (amostra Py) analisadas por TG/DTG, foi subtraída a massa perdida entre 25 e 250 °C (M_{250}), geralmente água e/ou piridina fisicamente adsorvida), obtendo-se assim a massa da amostra anidra;
2. A quantidade de massa perdida entre 250 e 900 °C foi normalizada para 1 g, dividindo o valor obtido pela massa anidra;
3. O mesmo cálculo foi realizado usando a curva TG/DTG para a amostra sem piridina adsorvida;
4. A massa de piridina adsorvida é igual à diferença entre os valores normalizados para a amostra com e sem piridina adsorvida;
5. Utilizando a massa molar da piridina (MM_{Py}), foi determinado o número de moles de piridina adsorvida. Estes procedimentos são matematicamente representados usando a Equação 3:

Equação 3

$$n_{Py} = \frac{\text{Amostra com Py} \quad \text{Amostra sem Py}}{\{[M_{Py}/(M_{total}-M_{250})]-[M_{900}/(M_{total}-M_{250})]\}} \cdot MM_{Py}$$

4.2.7 Espectroscopia de absorção de raios X *in situ*

A espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda (XANES) foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), localizado em Campinas – SP. As medidas na borda K do Ni (8333 eV) foram feitas na linha XAFS2, com um cromador de silício (220). O catalisador foi diluído em nitreto de boro e a amostra, em forma de pastilha, foi colocada no forno sob fluxo de hidrogênio diluído em hélio (5% H₂/He, 100 ml.min⁻¹) até a temperatura de 750 °C (10 °C.min⁻¹), ficando por 30 minutos.

Na região do XANES estão contidas informações estruturais e eletrônicas dos compostos químicos através dos espectros de absorção de raios X, assim, é possível se obter informações sobre o estado de absorção do material. Assim, o objetivo desta análise foi verificar o estado de oxidação do níquel durante o processo de ativação dos catalisadores.

4.2.8 Dessorção à temperatura programada (DTP)

As análises de DTP foram utilizadas para estimar a dispersão metálica, que mostra a porcentagem de átomos de Ni⁰ acessível às moléculas de adsorbato, utilizando a Equação 4 para os cálculos. O método se baseia 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.

As análises foram feitas em um equipamento Micromeritics (ChemiSorb 2750). As amostras foram colocadas em reator de quartzo em formato de U, reduzidas na temperatura de ativação das amostras durante 30 minutos sob fluxo da mistura de 10 % H₂/Ar com vazão de 25 mL/min. Após esta etapa, a temperatura foi baixada a aproximadamente 25 °C sob fluxo de He com vazão de 25 mL/min. A quimissorção foi então realizada a temperatura ambiente por 30 min sob fluxo de 25 mL/min de 10 % H₂/Ar. Em seguida, foi passado argônio com fluxo de 20 mL/min por 18 h para retirada de moléculas de H₂ fisissorvidas. Por último, a desorção foi realizada com argônio com fluxo de 20 mL/min da temperatura ambiente até 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para os cálculos foi considerado que a estequiometria de adsorção ($H_{\text{adsorvido}}/Ni_{\text{superfície}}$) é igual a 1 com uma densidade de sítios ativos superficiais de $1,54 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$.

Equação 4

$$D_M(\%) = \frac{n_{\text{Sítios de Ni acessíveis}}}{n_{\text{Ni total}}} \times 100$$

4.3 Testes Catalíticos**- Reforma a vapor do ácido butírico:**

Os ensaios foram realizados em um reator de leito fixo (quartzo), no qual foram depositados 150 mg do catalisador. A solução de ácido butírico com razão molar 1:6 (ácido butírico:H₂O) foi alimentada ao reator com auxílio de uma bomba dosadora, à vazão de 2,5mL.h⁻¹. Foram feitos testes reacionais a 500 °C e 600 °C por 5 h. Antes do início das reações, os catalisadores foram reduzidos a 750°C por 30 minutos, sob fluxo de H₂ à 30 mL.min⁻¹, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ para transformar a fase oxidada em fase metálica.

Os produtos gasosos da reação foram analisados em linha, utilizando um cromatógrafo a gás Varian, modelo CG-3800 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e duas colunas, uma Porapak-N, para separação do dióxido de carbono e eteno, e outra peneira molecular 13X, para separação do nitrogênio, monóxido de carbono, hidrogênio e metano.

Os reagentes não convertidos e os produtos de reação condensáveis foram coletados na saída do reator em condensador de aço inoxidável imerso em um banho de gelo. As análises dos produtos líquidos foram realizadas em um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (CG-FID) e uma coluna HP-FFAP. Na quantificação das substâncias líquidas foram construídas curvas analíticas com padrões de ácido butírico. A linha de reação utilizada para os testes catalíticos está representada na Figura 7.

Figura 7. Esquema simplificado da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.

Fonte: CORDEIRO, 2016.

A conversão percentual do ácido butírico foi calculada a partir da Equação 5.

Equação 5

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

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

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

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

A seletividade para os produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre mols dos produtos formados pelos mols de ácido butírico convertido de acordo com a Equação 5:

Equação 6

$$S_i = \frac{mol_i \text{ produzidos}}{mol_{\text{ácido butírico convertido}}}$$

onde, i representa os principais produtos formados como H₂, CO₂, CO e CH₄.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Análise termogravimétrica dos precursores

A Figura 8 mostra a decomposição térmica dos precursores dos óxidos de Ni, V, Zn e Nb. A partir desta análise termogravimétrica foi determinada a temperatura de calcinação dos catalisadores. O primeiro evento de perda de massa até próximo 300 °C, para todos os precursores, é atribuído à perda de água de hidratação.

Figura 8. Curva termogravimétrica dos precursores dos óxidos de níquel, vanádio, zinco e nióbio.

O precursor do óxido de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) apresentou um primeiro evento nítido em 260 °C referente à perda de moléculas de H_2O e a decomposição do nitrato ocorreu em aproximadamente 340 °C. O precursor do óxido de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) teve um comportamento bastante similar ao do nitrato de níquel. A decomposição térmica dos nitratos de níquel e zinco está representada nas Equações 9 e 10.

Reação 9 **Reação 10**

O metavanadato de amônio (NH_4VO_3) apresenta dois eventos de perda de massa próximos a 230 e 315 °C, o primeiro é atribuído à perda de água e início da decomposição e, o segundo à perda das moléculas de amônia, indicando a formação do óxido. A decomposição térmica do NH_4VO_3 ocorre de acordo com a Equação 11 (ARYA; TRIPATHY; BOSE, 1994).

Reação 11

O oxalato amoniacal de nióbio ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)](H_2O)_n$) foi o composto que apresentou uma decomposição final com uma temperatura mais elevada (610 °C), provavelmente por se tratar de um complexo (Figura 9). De acordo com Su *et al.* (2009), para este complexo ocorre uma primeira perda em massa entre 25 e 145 °C atribuída à desidratação do oxalato e formação do complexo anidro. A segunda perda, entre 145 °C e 330 °C é devido a decomposição do oxalato e liberação de amônia, produzindo $Nb_2O_5 \cdot H_2O$. A terceira etapa, em 610 °C ocorre devido a formação Nb_2O_5 anidro. Com base nesses resultados, a temperatura de calcinação escolhida foi de 650 °C, para garantir a formação do óxido de todos os metais.

Figura 9. Estrutura molecular do oxalato amoniacal de nióbio.

Fonte: Su *et al.*, 2009.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)

Os catalisadores foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de observar a morfologia dos catalisadores como mostrado na Figura 10.

Figura 10. Micrografia por MEV dos catalisadores com aumento de 50.000x.

O estudo morfológico dos catalisadores mostrou que não há uma superfície homogênea, apresentando uma separação clara entre as diferentes fases presentes, com regiões mais ricas em determinados óxidos, de acordo com cada amostra. Através dessa análise observou-se um aumento no grau de aglomeração das partículas apenas para a amostra com maior teor de vanádio ($10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$). Enquanto que para os grupos modificados com Zn e Nb não se observou diferenças morfológicas com o aumento do teor.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores percentuais médios dos teores de Ni, V, Zn e Nb obtidos por EDX. Foi observado que todos os catalisadores apresentaram uma composição real próxima à nominal. Pequenas diferenças são esperadas devido à manipulação dos reagentes durante a síntese e/ou a pureza deles.

Tabela 4. Composição química dos catalisadores determinada por EDX.

Catalisadores	Composição Nominal (%)				Composição Real (%)			
	Ni	V	Zn	Nb	Ni	V	Zn	Nb
10NiAl₂O₃	10	-	-	-	9,65 ± 0,3	-	-	-
Catalisadores contendo vanádio								
10Ni₂,5VAl₂O₃	10	2,5	-	-	9,59 ± 0,5	2,61 ± 0,4	-	-
10Ni5VAl₂O₃	10	5	-	-	9,58 ± 0,7	4,66 ± 0,2	-	-
10Ni10VAl₂O₃	10	10	-	-	10,2 ± 0,3	9,79 ± 0,3	-	-
Catalisadores contendo zinco								
10Ni₂,5ZnAl₂O₃	10	-	2,5	-	9,84 ± 0,3	-	2,69 ± 0,1	-
10Ni5ZnAl₂O₃	10	-	5	-	9,74 ± 0,7	-	4,52 ± 0,2	-
10Ni10ZnAl₂O₃	10	-	10	-	9,35 ± 0,6	-	9,81 ± 0,6	-
Catalisadores contendo nióbio								
10Ni₂,5NbAl₂O₃	10	-	-	2,5	9,5 ± 0,6	-	-	2,34 ± 0,1
10Ni5NbAl₂O₃	10	-	-	5	9,71 ± 0,6	-	-	4,67 ± 0,2
10Ni10NbAl₂O₃	10	-	-	10	9,94 ± 0,5	-	-	9,13 ± 0,4

5.1.3 Fisissorção de nitrogênio

A acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos está diretamente relacionada à área específica e ao volume e diâmetro dos poros dos catalisadores. Assim, o estudo das propriedades texturais dos catalisadores se torna de extrema importância na catálise heterogênea. Na Tabela 5 estão apresentados os valores de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros para os catalisadores calcinados a 650 °C.

A área específica de um sólido por unidade de massa, determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), é um parâmetro crucial, pois, é nela que a reação se processa. Para um catalisador, caso não haja fenômenos difusivos, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes maior será a conversão em produtos. Porém, um catalisador não possui uma superfície energeticamente homogênea, ou seja, com todos os seus sítios de adsorção equivalentes e com a mesma quantidade de energia para interagir com as moléculas do reagente (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

Tabela 5. Área específica (BET), volume de poros e diâmetro médio de poros para os catalisadores.

Catalisador	Área Específica (m².g⁻¹)	Volume de Poros Vp (cm³/g)	Diâmetro Médio de Poros Dp (Å)
10NiAl₂O₃	189	0,51	39
Catalisadores contendo vanádio			
10Ni_{2,5}VAl₂O₃	161	0,47	39
10Ni₅VAl₂O₃	76	0,26	33
10Ni₁₀VAl₂O₃	52	0,1	20
Catalisadores contendo zinco			
10Ni_{2,5}ZnAl₂O₃	177	0,53	39
10Ni₅ZnAl₂O₃	132	0,48	39
10Ni₁₀ZnAl₂O₃	125	0,45	39
Catalisadores contendo nióbio			
10Ni_{2,5}NbAl₂O₃	163	0,49	39
10Ni₅NbAl₂O₃	162	0,47	39
10Ni₁₀NbAl₂O₃	120	0,35	39

Como pode ser observado na Tabela 5, o catalisador com maior área específica é o $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$, fato esperado devido ao possível bloqueio dos poros da alumina pelos óxidos de vanádio, zinco e nióbio nos respectivos grupos de catalisadores. Observa-se ainda, dentro dos grupos, uma diminuição na área específica com o aumento da quantidade em massa do óxido. Fato mais evidente para o grupo de catalisadores modificados com vanádio. Este mesmo comportamento foi observado em relação ao volume de poros. Já com relação ao diâmetro médio de poros, para o grupo do vanádio houve uma diminuição enquanto que para os outros catalisadores os valores foram idênticos ao do $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$.

A distribuição do tamanho dos poros e a sua correspondente área superficial são calculadas a partir da histerese utilizando a teoria BJH, desenvolvida por Barrett, Joyner e Halenda em 1951. E representa a pressão relativa (P/P_0) em equilíbrio com o sólido poroso e o tamanho dos poros onde a condensação capilar ocorre. Neste modelo, se assume que todos os poros são de forma cilíndrica e para a obtenção dos dados é utilizada a região de dessorção da curva para realização dos cálculos (WEBB; ORR, 1997).

O tipo de isoterma é função do efeito do tamanho de poro sobre o fenômeno de adsorção. A isoterma de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 11 (a)) para a amostra $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$ assemelham-se às do tipo IV e representa sólidos porosos com mistura de micro e mesoporos. O ramo inferior das isotermas mostra a quantidade de nitrogênio adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvido no processo inverso.

Figura 11: Isoterma de fisissorção de N_2 (a) e distribuição de poros do catalisador $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$ (b).

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido, este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é determinada, principalmente, pela geometria dos poros. Para o catalisador $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$ (Figura 11 (a)), a histerese presente na isoterma é o tipo H1 indicando um material com poros regulares de formato cilíndrico e/ou poliédricos com extremidades abertas.

O tamanho de poros é expresso ou em termos do diâmetro (ou raio) da abertura, assumindo ser cilíndrico, ou de largura (ou meia largura) da fenda. Poros com diâmetros ou fendas com larguras menores que $20 \text{ \AA}$ (ou 2 nm) são apresentados como microporos. Poros com diâmetros entre 20 e $500 \text{ \AA}$ (ou 2 e 50 nm) são considerados mesoporos. E aqueles com diâmetros maiores que $500 \text{ \AA}$ (50 nm) são macroporos. O volume de todas as quebras, fissuras, buracos, canais, etc., dentro do corpo das partículas ou dos objetos é o volume total de poros. A partir de curvas conhecidas, a IUPAC (1985) classificou os poros em função de seu diâmetro (Tabela 6).

Tabela 6. Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

Classificação	Diâmetro ($\text{\AA}$)
Microporo	$\varnothing < 20$
Mesoporo	$20 < \varnothing < 500$
Macroporo	$\varnothing > 500$

A Figura 11 (b) mostra a curva de distribuição de volumes de poros em relação ao diâmetro de poros para o catalisador $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$, obtida a partir do tratamento dos dados da isoterma de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH. Foi observada uma região de diâmetro de poros na faixa de 25 a $100 \text{ \AA}$ de diâmetro, que compreende mesoporos. Esta característica é interessante na catálise, visto que a presença de mesoporos pode favorecer as reações envolvendo moléculas volumosas que dificilmente reagiriam em materiais microporosos devido a fatores geométricos. As isotermas de fisorção para o grupo de catalisadores modificados com vanádio são mostradas na Figura 12.

Figura 12: Isoterma de fisissorção de N₂ e distribuição de poros dos catalisadores (a) 10Ni_{2,5}VAl₂O₃; (b) 10Ni₅VAl₂O₃; (c) 10Ni₁₀VAl₂O₃.

O catalisador 10Ni_{2,5}VAl₂O₃ (Figura 12 (a)) apresentou uma isoterma semelhante ao catalisador contendo somente níquel, assim como a distribuição de poros. É uma isoterma do tipo H1 apresentando mesoporos com um valor máximo na distribuição em aproximadamente 39 Å. Já os catalisadores com teores maiores de óxido de vanádio, 10Ni₅VAl₂O₃ e 10Ni₁₀VAl₂O₃ (Figuras 12 (b) e (c)) apresentaram isotermas e distribuição de poros com perfis diferentes. Com relação a histerese da isoterma se encaixam melhor na do tipo H3, típica de materiais com poros em formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. E, indica também, que o sólido não possui estrutura mesoporosa bem definida. E, a partir do gráfico de distribuição de poros, é possível observar a presença de poros com tamanhos variados. A diminuição no volume de poros pode ser atribuída a uma maior cobertura superficial de V₂O₅ no suporte.

Os grupos de catalisadores com Zn e Nb (Figuras 13 e 14) apresentaram isotermas e distribuição de poros semelhantes ao catalisador contendo apenas $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$. Mostrando que são materiais mesoporosos com isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, segundo a classificação da IUPAC. Observa-se ainda que com a adição de Zn e Nb não houve mudança significativa na distribuição dos tamanhos de poros dos catalisadores, apresentando um valor máximo em aproximadamente $39 \text{ \AA}$.

Figura 13: Isoterma de fisissorção de N_2 e distribuição de poros dos catalisadores: (a) $10\text{Ni}_{2,5}\text{ZnAl}_2\text{O}_3$; (b) $10\text{Ni}_5\text{ZnAl}_2\text{O}_3$; (c) $10\text{Ni}_{10}\text{ZnAl}_2\text{O}_3$.

Figura 14: Isoterma de fisissorção de N₂ e distribuição de poros dos catalisadores: (a) 10Ni₂,5NbAl₂O₃; (b) 10Ni5NbAl₂O₃; (c) 10Ni10NbAl₂O₃.

5.1.4 Difração de raios X pelo método do pó *ex situ*

Os catalisadores calcinados a 650 °C foram analisados por difração de raios (DRX) e os difratogramas estão mostrados nas Figuras 15, 17 e 19. Todos os resultados foram comparados com as fichas padrões do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) utilizando o programa Search-Match.

Os difratogramas de raios X para o grupo de catalisadores modificados com vanádio (Figura 15) mostram linhas de difração intensas correspondentes à fase γ -alumina em $2\theta = 37,2, 46,0$ e $66,9^\circ$ (JCPDS 47-1308). Os padrões de difração estão apresentados na Figura 16. (a).

Para o catalisador com menor teor de V_2O_5 ($10Ni_{2,5}VAI_2O_3$), o difratograma ficou similar ao do catalisador de alumina com níquel ($10NiAl_2O_3$), sugerindo que a vanádia está bem dispersa no suporte (MITRAN *et al.*, 2012). Picos referentes ao óxido de vanádio cristalino foram observados para os catalisadores com maiores teores de vanádio ($10Ni_5VAI_2O_3$ e $10Ni_{10}VAI_2O_3$) em $2\theta = 23,6, 31$ e $36,4^\circ$ (JCPDS 72-598) (Figura 16. (b)), corroborando com a diminuição da área superficial (Tabela 5). Na base de dados também há informações sobre a presença de inúmeros pequenos picos relativos à estrutura do V_2O_5 como pode ser observado no difratograma padrão (Figura 16. (b)).

Figura 15. Difratogramas dos catalisadores calcinados a $650^\circ C$: (a) $10NiAl_2O_3$; (b) $10Ni_{2,5}VAI_2O_3$; (c) $10Ni_5VAI_2O_3$; (d) $10Ni_{10}VAI_2O_3$.

Figura 16. Padrões de difração: (a) γ - Al_2O_3 , (b) V_2O_5 .

Fonte: WEFERS, K.; BELL, G. Alcoa Research Laboratories. Technical Paper.

Para o grupo de catalisadores modificados com zinco (Figura 17) além das linhas de difração referentes à γ - Al_2O_3 , NiO e NiAl_2O_4 , foram observados dois picos em $2\theta = 31,9$ e $61,2^\circ$ confirmando a presença do ZnO cristalino (JCPDS 89-1397), a linha mais intensa do padrão se sobrepõe a uma da alumina em aproximadamente $2\theta = 37,2$ (Figura 18).

Figura 17. Difractogramas dos catalisadores calcinados a 650°C : (a) $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$; (b) $10\text{Ni}_2,5\text{ZnAl}_2\text{O}_3$; (c) $10\text{Ni}_5\text{ZnAl}_2\text{O}_3$; (d) $10\text{Ni}_{10}\text{ZnAl}_2\text{O}_3$.

Figura 18. Padrão de difração do óxido de zinco (ZnO).

Fonte: SCHULZ, H, THIEMANN, K. H. Solid State Communications, v. 32, p. 783, 1979.

E, para o grupo modificado com nióbio (Figura 19) foram identificados, além daquelas referentes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiO e NiAl_2O_4 , linhas de difração em $2\theta = 43,6$ e $62,2^\circ$ referentes a fase Nb_2O_5 (JCPDS 32-711) de acordo com o padrão (Figura 20).

Figura 19. Difrátogramas dos catalisadores calcinados a 650°C : (a) $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$; (b) $10\text{Ni}_2,5\text{NbAl}_2\text{O}_3$; (c) $10\text{Ni}_5\text{NbAl}_2\text{O}_3$; (d) $10\text{Ni}_{10}\text{NbAl}_2\text{O}_3$.

Figura 20. Padrão de difração do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).

Fonte: ANDERSON, G.; MAGNELI, A. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 11, p. 1065, 1957.

As fases NiO e NiAl_2O_4 são de difícil identificação por DRX devido à sobreposição das linhas de difração com as da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nogueira (2014) observou que com o aumento no teor de Ni, superior a 10 % ocorre um aumento na intensidade do pico em $2\theta = 37,2^\circ$ devido a formação das espécies óxido de níquel (NiO) e aluminato de níquel (NiAl_2O_4). Ocorrendo também um deslocamento para menores ângulos de Bragg devido à difusão do NiO na estrutura da alumina para a formação do NiAl_2O_4 .

5.1.5 Redução à temperatura programada (RTP)

As análises de redução à temperatura programada (RTP) foram realizadas para se obter informações sobre a fase ativa nos sistemas estudados e determinação da temperatura ideal de redução. A redução do NiO não suportado ocorre por volta de 400, porém, a interação das espécies catiônicas do níquel com o suporte, favorecida pelo tratamento de calcinação, aumenta a temperatura de redução. A redução do óxido de níquel ocorre de acordo com a Reação 12 (ZHAO *et al.*, 2012; CHENG; DUPONT; TWIGG, 2016).

Reação 12

Peymani *et al.* (2017) estudaram o comportamento redox de catalisadores com diferentes cargas de níquel e observaram que a redução se inicia em 400 °C, foram identificados três tipos de espécies de Ni. Os autores atribuíram um pequeno pico de redução em 400-500 °C à redução de NiO fracamente interagido com o suporte de alumina. O pico por volta de 600-750 °C está relacionado à redução do NiO fortemente interagido com o suporte e um terceiro pico em 800 °C é referente à redução do aluminato de Ni do tipo espinélio.

Na Figura 21 observa-se o perfil de redução para os catalisadores contendo vanádio e para o catalisador 10NiAl₂O₃. Para o catalisador sem vanádio, a redução se inicia próximo a 600 °C, com uma temperatura máxima em 812 °C (Figura 21. (a)), indicando a presença de NiO fortemente interagido e NiAl₂O₄.

Figura 21. Redução à temperatura programada dos catalisadores: (a) 10NiAl₂O₃; (b) 10Ni_{2,5}VAI₂O₃; (c) 10Ni₅VAI₂O₃; (d) 10Ni₁₀VAI₂O₃.

O pico em 377 °C para o catalisador 10Ni_{2,5}VAI₂O₃ (Figura 21. (b)) está relacionado à redução das espécies de NiO para Ni⁰, indicando que a presença do vanádio no sistema diminuiu a interação níquel-alumina, disponibilizando assim espécies de NiO com fraca interação com o suporte (VOS; POELS; BLIEK, 2001). O níquel também se reduz quando está sob forma de aluminato de níquel (NiO-Al₂O₃), contudo, nesta forma são necessárias

altas temperaturas para a redução se processar. O vanádio possui múltiplos estados de oxidação, o que explica a presença dois picos de redução nos catalisadores $10\text{Ni}5\text{VAl}_2\text{O}_3$ e $10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$.

O perfil de RTP do V_2O_5 mássico exibe três temperaturas máximas de redução em aproximadamente 655°C , 690°C e 823°C , que correspondem às seguintes etapas de redução das espécies superficiais de vanádio, respectivamente: $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_6\text{O}_{13}$; $\text{V}_6\text{O}_{13} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_4$; $\text{V}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$. Nestas três etapas de redução, o vanádio (V^{+5}) é reduzido às espécies $\text{V}^{+4,33}$, V^{+4} , e V^{+3} , com o aumento da temperatura (BRIAND; GAMBARO; THOMAS, 1995; PAIVA *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2013; GONZÁLEZ-GIL *et al.*, 2014).

Para o grupo de catalisadores contendo zinco (Figura 22) o perfil de redução foi bem parecido com o do catalisador $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$, com temperaturas máximas de redução próximas a 800°C como indicado na figura. Estudos mostram que o ZnO não apresentam redução nesta faixa de temperatura estudada (LEITE; OLIVEIRA; RANGEL, 2004; TANG; CHUANG, 2014).

Figura 22. Redução à temperatura programada dos catalisadores: (a) $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$; (b) $10\text{Ni}2,5\text{ZnAl}_2\text{O}_3$; (c) $10\text{Ni}5\text{ZnAl}_2\text{O}_3$; (d) $10\text{Ni}10\text{ZnAl}_2\text{O}_3$.

Assim, foram observados pequenos picos por volta de 600°C relacionados à redução do NiO e, os próximos a 800°C são atribuídos à redução do NiAl_2O_4 e do NiO . Porém, é possível observar que a adição de Zn favorece a formação de NiO com menor interação com o

suporte, levando a um deslocamento do pico para temperaturas de redução mais baixas (ZHANG *et al.*, 2012).

Buitrago-Sierra *et al.* (2012) estudaram catalisadores de Ni/Al₂O₃ modificados com zinco, variando a massa de Zn entre 2 e 20 % , e, a partir das análises de RTP constataram que a posição da principal banda de redução foi ligeiramente deslocada para temperaturas mais baixas com a adição de Zn.

Na Figura 23, estão apresentados os perfis de redução para o grupo de catalisadores com nióbio. Foi observado um comportamento similar ao o dos catalisadores modificados com zinco, ocorrendo uma diminuição na temperatura de redução de 810 °C (10NiAl₂O₃) (Figura 23. (a)) para 749 °C para o catalisador com maior teor de nióbio (10Ni10NbAl₂O₃) (Figura 23. (d)).

Figura 23. Redução à temperatura programada dos catalisadores: (a) 10NiAl₂O₃; (b) 10Ni2,5NbAl₂O₃; (c) 10Ni5NbAl₂O₃; (d) 10Ni10NbAl₂O₃.

De acordo com dados da literatura, o Nb₂O₅ apresenta um perfil de RTP com um único pico de redução em temperaturas próximas a 760 °C, que corresponde à redução do Nb⁺⁵ a Nb⁺⁴ na nióbia mássica (ROSS; SMITS; SESHAN, 1993). Assim, nos catalisadores modificados com Nb (Figura 23. (b), (c) e (d)), pode ter ocorrido tanto uma diminuição da interação do NiO com o suporte quanto a redução do Nb.

5.1.6 Análise de redução *in situ* por DRX

A cinética de redução foi estudada utilizando a técnica de DRX *in situ* a fim de confirmar uma temperatura de ideal de ativação dos catalisadores. Os difratogramas obtidos desde a temperatura ambiente até 750 °C estão apresentados na Figura 24.

Figura 24. DRX *in situ* do processo de redução dos catalisadores: (a) $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$; (b) $10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$; (c) $10\text{Ni}10\text{ZnAl}_2\text{O}_3$; (d) $10\text{Ni}10\text{NbAl}_2\text{O}_3$.

Os padrões de difração para os catalisadores $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$, $10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$, $10\text{Ni}10\text{ZnAl}_2\text{O}_3$ e $10\text{Ni}10\text{NbAl}_2\text{O}_3$ apresentam o pico em $2\theta = 44,1^\circ$ referente ao níquel metálico (Ni^0) (JCPDS 04-0850) (Figura 25) quando em 750 °C..

Figura 25. Padrão de difração do níquel metálico (Ni^0).

Fonte: SWANSON, T. Journal of Research of the National Bureau of Standards (U.S.), Circ. 539, 1953.

A Figura 24. (a) mostra que o catalisador $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$ só começa a reduzir a partir de $450\text{ }^\circ\text{C}$, e os demais catalisadores começam a apresentar o pico referente ao Ni^0 em temperaturas mais baixas. Confirmando os resultados obtidos por RTP e indicando que a presença dos promotores (Figura 24. (b), (c) e (d)) deixou as espécies de níquel mais susceptíveis à redução

A amostra $10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$ (Figura 24. (b)) começa a apresentar picos de redução na temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$, e a $750\text{ }^\circ\text{C}$ foram identificados picos relativos ao vanádio reduzido em $45,5^\circ$ relativo à espécie redox $\text{V}^{+4,33}$ (V_6O_{13} , JCPDS 78-983) e em $46,5^\circ$ relativo à espécie redox V^{+3} (V_2O_3 , JCPDS 71-39). Para o catalisador com zinco (Figura 24. (c)) só se observou a presença do pico de redução do níquel, pois, o Zn não reduz na temperatura estudada, como já foi discutido na análise de RTP. Os picos de difração relativos ao nióbio reduzido (Nb^{+4}) (Figura 24. (d)) ficam em aproximadamente $45,7^\circ$ (JCPDS 71-20), porém, se sobrepõe ao da alumina.

A interação da fase ativa com o suporte é extremamente importante, pois, a atividade catalítica na reação de reforma a vapor está diretamente ligada com as espécies de Ni redutíveis presentes no catalisador. E, de acordo com Melchor-Hernández *et al.* (2013), o NiAl_2O_4 dificilmente reduz em temperaturas menores que $700\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, a obtenção de espécies ativas de níquel (Ni^0) para a reforma a vapor fica comprometida em temperaturas inferiores a esta. Dessa forma, a utilização de promotores catalíticos visa também equilibrar as espécies redutíveis de níquel presentes no catalisador, visando um melhor desempenho.

Ao se estudar a redução das espécies de níquel presentes no catalisador se deve levar em consideração que as espécies mais facilmente redutíveis são também mais passíveis de sinterização, o que levar a um aumento no tamanho médio das partículas de Ni^0 . Isto pode proporcionar um aumento na formação de coque e, conseqüentemente, diminuição da atividade catalítica.

Os valores de tamanho médio de cristalito do níquel metálico (d_{Ni}) para o plano cristalográfico (200), calculado utilizando a equação de Scherer (Equação 1) para os catalisadores está apresentado na Tabela 7. O tamanho médio de cristalito tende a aumentar com o aumento do processo de sinterização do Ni^0 , devido à aglomeração das partículas na superfície dos catalisadores durante o processo de redução (BARTHOLOMEW, C. H.; PANNELL, R. B., 1980; SANCHEZ-SANCHEZ, M.; NAVARRO, R.; FIERRO, J., 2007).

Tabela 7. Tamanho médio de cristalito (d_{Ni}) para os catalisadores.

Catalisadores	d_{Ni} (nm)
10NiAl ₂ O ₃	10,2
10Ni10VAl ₂ O ₃	8,2
10Ni10ZnAl ₂ O ₃	8,7
10Ni10NbAl ₂ O ₃	22,7

A partir da Tabela 7 é observado que a adição de V e Zn reduziu o tamanho médio de cristalito dos catalisadores, assim, sugerindo que a presença desses metais evita o processo de sinterização. Já para o catalisador modificado com Nb, foi observado o contrário, podendo-se inferir que a adição de nióbio facilita aglomeração de partículas de níquel metálico.

5.1.7 Análise de acidez por adsorção de piridina

A Figura 26 mostra uma análise típica de TG antes e após a adsorção de piridina para o catalisador 10NiAl₂O₃, foi observada uma perda de massa maior para a amostra com piridina adsorvida no intervalo de 200-800 °C.

Figura 26. Curva termogravimétrica do catalisador 10NiAl₂O₃ antes e depois da adsorção de piridina.

A acidez em mmol de piridina por grama de catalisador é calculada através da diferença de perda de massa nesse intervalo de temperatura utilizando a Equação 3 e os resultados estão na Tabela 8. Barros e colaboradores (2007) associaram a presença de sítios ácidos fracos (n_1) e fortes (n_2) com diferentes intervalos de temperatura na análise termogravimétrica, considerando os sítios n_1 no intervalo entre 200 e 400 °C e sítios n_2 no intervalo entre 400 e 800 °C. Os dados da Tabela 8 mostram que houve um aumento na acidez total dos catalisadores com o aumento da quantidade de V_2O_5 suportado na alumina, quando comparado ao catalisador $10NiAl_2O_3$.

Tabela 8. Número total de sítios ácidos determinados por TG/DTG após adsorção de piridina para os catalisadores calcinados a 650 °C/3 horas.

Catalisador	n_1 (200-400 °C)	n_2 (400-800 °C)	n_T (mmol.g ⁻¹)
10NiAl₂O₃	0,20	0,20	0,40
Catalisadores contendo vanádio			
10Ni_{2,5}VAl₂O₃	0,33	0,34	0,67
10Ni₅VAl₂O₃	0,39	0,43	0,82
10Ni₁₀VAl₂O₃	0,47	0,54	1,01
Catalisadores contendo zinco			
10Ni_{2,5}ZnAl₂O₃	0,19	0,17	0,36
10Ni₅ZnAl₂O₃	0,15	0,15	0,30
10Ni₁₀ZnAl₂O₃	0,11	0,09	0,20
Catalisadores contendo nióbio			
10Ni_{2,5}NbAl₂O₃	0,24	0,25	0,49
10Ni₅NbAl₂O₃	0,27	0,29	0,56
10Ni₁₀NbAl₂O₃	0,30	0,30	0,60

$$n_T = (n_1 + n_2)$$

Para o grupo modificado com ZnO, o catalisador com menor teor de Zn ($10\text{Ni}_{2,5}\text{ZnAl}_2\text{O}_3$) apresentou uma acidez total próxima ao catalisador $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$. E com aumento do teor ocorreu uma diminuição de acidez, nesta análise a acidez observada é atribuída ao Al_2O_3 .

O grupo de catalisadores modificados com Nb_2O_5 mostrou também um aumento de acidez de acordo com o aumento do teor do óxido, como foi observado no grupo com vanádio. A adição de Nb aumentou a acidez dos catalisadores quando comparados ao com suporte contendo apenas Al_2O_3 , porém, a acidez foi menor que a dos catalisadores com V.

Comparando os valores dos sítios fracos (n_1) e fortes (n_2) é possível observar certo equilíbrio na distribuição destes, não havendo uma grande diferença de concentração entre os sítios tidos como fracos e fortes. Contudo, para os catalisadores com V e Nb, observa-se uma tendência de aumento nos sítios forte (n_2) indicando uma maior influência dos sítios ácidos de Lewis, considerados os mais fortes.

Nos espectros de infravermelho para os catalisadores após exposição à piridina (Figura 27), todos apresentaram uma banda na região de aproximadamente 1450 cm^{-1} relacionada à presença de sítios ácidos de Lewis. Já para a amostra $10\text{Ni}_{10}\text{VAl}_2\text{O}_3$ (Figura 27 (b)) também ficou bastante evidente uma banda na região de aproximadamente 1488 cm^{-1} relacionada à presença de sítios ácidos de Bronsted (BRAGA *et al*, 2008).

Figura 27. Espectro de infravermelho dos catalisadores após a adsorção de piridina: (a) $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$; (b) $10\text{Ni}_{10}\text{VAl}_2\text{O}_3$; (c) $10\text{Ni}_{10}\text{ZnAl}_2\text{O}_3$; (d) $10\text{Ni}_{10}\text{NbAl}_2\text{O}_3$.

A acidez da alumina provém da combinação de dois grupos vizinhos OH^- para formar água durante o processo de desidratação, expondo íons Al^{+3} superficiais (Figura 28), que, devido à sua deficiência eletrônica, se comportam como sítios ácidos de Lewis. Além disso, os grupos hidroxilas superficiais comportam-se como sítios ácidos de Brønsted. Estes sítios ácidos, de Lewis e Brønsted são os centros ativos das aluminas nas reações catalíticas (FARAHANI; MONTEITH, 2016; GARBARINO *et al.*, 2017).

Figura 28. Estrutura química da alumina (Al_2O_3).

O V_2O_5 (Figura 29) é predominantemente ácido, Khader (1995) estudou a acidez superficial de catalisadores de V_2O_5 sobre Al_2O_3 através das técnicas de espectroscopia no infravermelho (IV-FT) com amônia adsorvida e dessorção à temperatura programada (DTP) de amônia. Neste estudo também foram observados picos correspondentes aos sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

Figura 29. Estrutura química do pentóxido de vanádio (V_2O_5).

O óxido de zinco é considerado anfótero pois apresenta características ácidas e básicas (NAGVENKAR; NAIK; FERNANDES, 2015). Assim, foi o catalisador que apresentou bandas menores no espectro de infravermelho (Figura 27 (c)). No óxido de nióbio (Figura 30), os sítios ácidos de Lewis estão relacionados às ligações $\text{Nb}=\text{O}$. Também pode ocorrer formação de sítios ácidos de Brønsted através da reação de moléculas de água que podem estar adsorvida com as ligações $\text{Nb}=\text{O}$ superficiais formando a ligação $\text{Nb}-\text{OH}$. Em condições

dinâmicas as espécies Nb=O e Nb-OH podem se transformar uma na outra ($\text{Nb-OH} + \text{-OH} \leftrightarrow \text{Nb=O} + \text{H}_2\text{O}$) (MA *et al.*, 2015; MOLINA *et al.*, 2015; MARBERGER *et al.*, 2016).

Figura 30. Estrutura química do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).

5.1.8 Espectroscopia de absorção de raios X *in situ*

O espectro de absorção de raios X é normalmente dividido em duas regiões: uma próxima da borda (XANES), tipicamente a 30 eV da borda de absorção principal e a região de estrutura fina estendida (EXAFS). A região de XANES foi estudada pois pode ser usada como impressão digital para a identificação de fases. Isto porque a forma e a posição da borda de absorção são sensíveis ao estado de oxidação, tipo de ligante e ambiente de coordenação.

Os espectros de XANES (Figuras 31, 32 e 33) mostraram que os catalisadores modificados com V, Zn e Nb apresentam características idênticas, levando a concluir que o ambiente químico local do Ni nos catalisadores é semelhante, independente da composição.

Para observar o estado de oxidação dos catalisadores antes da redução, foram obtidos espectros de XANES na temperatura ambiente. Observa-se que todos os catalisadores $10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$, $10\text{Ni}10\text{ZnAl}_2\text{O}_3$ e $10\text{Ni}10\text{NbAl}_2\text{O}_3$ apresentam espectros similares aos espectros dos padrões de NiO e NiAl_2O_4 . Quando as amostras foram aquecidas sob fluxo de hidrogênio, *in situ*, foram obtidos perfis de redução em relação ao estado de oxidação a partir dos espectros de XANES (Figuras 31, 32 e 33).

Para os catalisadores na temperatura ambiente, os espectros na região XANES são similares aos do óxido e aluminato de níquel. Apresentando absorções características em 8350, 8366 e 8400 eV. Para o catalisador modificado com vanádio em temperatura ambiente (Figura 31. (d)), foi observado que a absorção em 8366, indicado pela seta, foi menor se comparado aos catalisadores modificados com zinco e nióbio. Todos os catalisadores apresentaram o aparecimento da absorção em 8380 eV após o processo de redução, relativo à presença do níquel metálico, ficando com um espectro idêntico ao do padrão de Ni^0 .

Figura 31. Espectro XANES próximos a borda K do Ni: (a) padrão de Ni^0 ; (b) padrão de NiO ; (c) padrão de NiAl_2O_4 ; (d) catalisador $10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$ na temperatura ambiente; (e) catalisador $10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$ reduzido a 750°C .

Figura 32. Espectro XANES próximos a borda K do Ni: (a) padrão de Ni^0 ; (b) padrão de NiO ; (c) padrão de NiAl_2O_4 ; (d) catalisador $10\text{Ni}10\text{ZnAl}_2\text{O}_3$ na temperatura ambiente; (e) catalisador $10\text{Ni}10\text{ZnAl}_2\text{O}_3$ reduzido a 750°C .

Figura 33. Espectro XANES próximos a borda K do Ni: (a) padrão de Ni^0 ; (b) padrão de NiO ; (c) padrão de NiAl_2O_4 ; (d) catalisador $10\text{Ni}10\text{NbAl}_2\text{O}_3$ na temperatura ambiente; (e) catalisador $10\text{Ni}10\text{NbAl}_2\text{O}_3$ reduzido a 750°C .

Foi observado que a 750°C o ombro em 8350 eV desaparece e a absorção em 8366 eV se torna bem mais fraca. Esses resultados indicam que a redução do Ni^{2+} nesta temperatura está coerente com os resultados obtidos na análise de RTP e no DRX *in situ*. Após o tratamento térmico sob fluxo de hidrogênio, os catalisadores apresentaram espectros semelhantes ao padrão de Ni^0 (WANG *et al.*, 2013; MIRANDA *et al.*, 2014).

5.1.9 Dessorção à temperatura programada (DTP)

Na Tabela 9 estão os valores de dispersão metálica para os catalisadores contendo apenas Ni e para os modificados com os maiores teores de metais.

Tabela 9. Dispersão metálica do níquel para os catalisadores.

Catalisadores	Dispersão metálica (%)
$10\text{NiAl}_2\text{O}_3$	11,2
$10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$	12,5
$10\text{Ni}10\text{ZnAl}_2\text{O}_3$	11,5
$10\text{Ni}10\text{NbAl}_2\text{O}_3$	8,1

Estudos mostram que o aumento do tamanho médio de cristalito nos catalisadores ocasiona uma redução na dispersão metálica (MEIJERS *et al.*, 1991; FRENI *et al.*, 2000). Os resultados da Tabela 9 confirmam essa correlação, pois, os catalisadores com menores tamanhos de cristalito, aqueles modificados com V e Zn apresentaram as maiores dispersões metálicas. E o catalisador com Nb apresentou a menor de dispersão metálica (8,1 %) sendo o com maior tamanho de cristalito.

5.2 Testes catalíticos

A Tabela 10 mostra a conversão de cada catalisador para a reforma do ácido butírico utilizando solução com razão molar estequiométrica 1:6 (ácido butírico:água) e a taxa de formação de carbono nas reações realizadas a 600 °C e acompanhadas por 5 horas.

Tabela 10. Conversão do ácido butírico (%) e taxa de formação de carbono (R_c) para os catalisadores após reação.

Catalisadores	Conversão (%)	Taxa de formação de carbono ($\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$)
10NiAl ₂ O ₃ 500 °C	34	0,71
10NiAl ₂ O ₃ 600 °C	89	0,89
Catalisadores contendo vanádio		
10Ni _{2,5} VAl ₂ O ₃	85	0,87
10Ni5VAl ₂ O ₃	86	0,90
10Ni10VAl ₂ O ₃	81	1,04
Catalisadores contendo zinco		
10Ni _{2,5} ZnAl ₂ O ₃	77	0,78
10Ni5ZnAl ₂ O ₃	79	0,63
10Ni10ZnAl ₂ O ₃	83	0,44
Catalisadores contendo nióbio		
10Ni _{2,5} NbAl ₂ O ₃	82	0,65
10Ni5NbAl ₂ O ₃	77	0,65
10Ni10NbAl ₂ O ₃	75	0,73

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10 conclui-se que o catalisador $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$ não teve uma boa reatividade na reação de reforma a vapor do ácido butírico a 500°C chegando a um valor de conversão de 34 % e uma taxa de formação de carbono relativamente alta. Com isso, a temperatura reacional escolhida para os demais catalisadores foi 600°C onde o catalisador de Ni alcançou uma conversão de 89 %.

Todos os catalisadores modificados com vanádio apresentaram conversões superiores a 80 %. O catalisador com maior teor de vanádio ($10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$) teve a conversão menor dentro do grupo e a maior taxa de formação de carbono. O grupo modificado com zinco apresentou conversões menores que o de vanádio. Mas, dentro do grupo de Zn observou um aumento da conversão com o aumento do teor de ZnO além da diminuição na formação de carbono. Já para aqueles modificados com nióbio observou-se uma tendência para aumento de conversão com o aumento do teor de Nb_2O_5 , porém um aumento na formação de carbono.

O coque pode ser definido como vários tipos de depósitos carbonáceos que se formam durante o processo de reforma a vapor. Existem basicamente três tipos de coque: i) carbono pirolítico; ii) coque encapsulado; e iii) coque wisker ou filamentosos. O coque pirolítico geralmente tem origem no *cracking* de hidrocarbonetos em temperaturas acima de 600°C (LOGLI, 2008). Já a origem do coque encapsulado e do filamentosos é catalítica. Na Figura 34 está ilustrada uma proposta de mecanismo de formação de coque na superfície de catalisadores de níquel sugerida por Trimm (1997).

Figura 34. Mecanismo da formação de coque na superfície de catalisadores de níquel.

Fonte: Trimm, 1997.

Primeiro ocorre a formação de carbono monoatômico ($C\alpha$) altamente reativo e facilmente gaseificado, formando CO . Contudo, quando existe um excesso de $C\alpha$, ou se a gaseificação for lenta, pode ser formado o $C\beta$ por polimerização do carbono monoatômico. O $C\beta$ é muito menos reativo e a sua gaseificação é muito lenta, conseqüentemente pode ocorrer acúmulo sobre a superfície do catalisador. Na Figura 35 estão as fotomicrografias dos catalisadores após a reação de reforma à vapor do ácido butírico na temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 35. Micrografia por MEV dos catalisadores com aumento de 50.000x após a reação de reforma à vapor do ácido butírico a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Foi possível observar a formação de coque na superfície de todos os catalisadores, identificado-se o carbono do tipo filamentososo. Analisando os grupos de catalisadores, não foi observada mudanças significativas na morfologia do carbono depositado na superfície. Além da reação de Boudouard (Reação 4), a formação de coque também é associada as seguintes reações reversíveis (ROSTRUP-NIELSEN, J.; TRIMM, D. L., 1984):

Reação 13

Reação 14

A análise da derivada termogravimétrica (DTG) é empregada como uma técnica complementar para auxiliar na identificação das estruturas dos depósitos de carbono, pois, os carbonos com estruturas mais ordenadas apresentam temperaturas de gaseificação mais elevadas (PARK, C.; KEANE, M. A., 2004; GREWAL; ROY, 2016). A curva DTG é a derivada da curva de variação da massa em função da temperatura (dm/dT). Assim, a curva

resultante é a derivada primeira da curva termogravimétrica correspondente, onde os picos obtidos estão em função da etapa de variação de massa. Esta curva permite uma visualização mais clara dos eventos de perda de massa, assim, foi possível determinar a temperatura máxima. Na Figura 36 estão mostradas as análises de DTG dos catalisadores após a reação de reforma à vapor.

Figura 36. Curvas de DTG para os materiais carbonáceos formados após a reação de a 600 °C: (a) Catalisadores contendo V; (b) Catalisadores contendo Zn; (c) Catalisadores contendo Nb.

A partir das análises de DTG é possível observar que para todos os catalisadores não há perda de massa em temperaturas superiores a 600 °C, ou seja, indicando a presença de carbono amorfo e filamentosos, já que carbonos mais estruturados, como nanofibras apresentam perda de massa em temperaturas superiores a essa. O catalisador 10NiAl₂O₃ apresentou apenas um pico de perda de massa em 580 °C e com a adição de vanádio, observou-se a diminuição na temperatura de oxidação do material carbonáceo, comportamento mais evidente para o catalisador com 5 % de V. O pico em 460 °C (Figura 36. (a)) indica a presença de carbono amorfo, pois, a oxidação do carbono filamentosos se inicia a partir de 500 °C (GUO, J.; LOU, H.; ZHENG, X., 2007; HUANG *et al.*, 2016).

O grupo de catalisadores com Zn apresentou a menor taxa de formação de carbono (Tabela 10) e no DTG (Figura 36. (b)) foi observado apenas um pico em 580 °C para os catalisadores com 2,5 e 5 % de Zn, comportamento idêntico à aquela apenas com Ni. Para o catalisador com 10 % de Zn, que teve a menor taxa de formação de carbono (0,44 g_cg_{cat}⁻¹h⁻¹), observou-se uma temperatura menor de oxidação do carbono, 560 °C. Para o grupo com Nb (Figura 36. (b)) ficou bem evidente a presença de dois eventos perda de massa relativos à oxidação de carbono, que aumentaram com o aumento do teor de nióbio, indicando que a presença de Nb favorece a formação de carbono com menores temperaturas de oxidação, logo, menos estruturados.

Os difratogramas obtidos para os catalisadores após a reação de reforma a vapor do ácido butírico a 600 °C são exibidos na Figura 37. Foi possível identificar o pico referente a

carbono (C) formado durante a reação de acordo com o difratograma padrão (JCPDS 26-1077). Os demais picos dos difratogramas referem-se às estruturas já identificadas na análise de DRX dos catalisadores antes da reação.

Figura 37. DRX dos catalisadores após a reação de reforma a vapor do ácido butírico a 600 °C e padrão de difração do carbono.

Fonte: Holcombe. Private Communication (1974).

Os produtos gasosos identificados, além do H_2 e CO_2 , esperados a partir da reação global, foram o metano, monóxido de carbono e eteno (Tabela 11).

Tabela 11. Conversão (%) e seletividade média para os produtos (mol produzido/mol de ácido butírico convertido).

Catalisador	Conversão	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4
10NiAl₂O₃ 500 °C	34	1,7	0	0	0,6	0
10NiAl₂O₃ 600 °C	89	7,9	0,2	0,1	2,7	0
Catalisadores contendo vanádio						
10Ni_{2,5}VAl₂O₃	85	7,1	0,1	0,1	3,3	0
10Ni₅VAl₂O₃	86	7,6	0,1	0,1	3,7	0
10Ni₁₀VAl₂O₃	81	6,5	0,2	0,1	1,7	0
Catalisadores contendo zinco						
10Ni_{2,5}ZnAl₂O₃	77	7,3	0,4	0,1	3,2	0,1
10Ni₅ZnAl₂O₃	79	7,5	0,5	0,1	2,7	0
10Ni₁₀ZnAl₂O₃	83	7,7	0,3	0,1	2,9	0
Catalisadores contendo nióbio						
10Ni_{2,5}NbAl₂O₃	82	7,6	2	0,1	2,7	0,2
10Ni₅NbAl₂O₃	77	7,3	0,4	0,1	2,9	0,2
10Ni₁₀NbAl₂O₃	75	6,8	0,01	0,1	2,8	0,4

Todos os catalisadores apresentaram conversões superiores a 70 %, nas reações realizadas a 600 °C. Para efeito comparativo, foram também avaliados catalisadores apenas de Ni suportado em alumina ($10\text{NiAl}_2\text{O}_3$) nas temperaturas de 500 e 600 °C. Foi alcançada uma conversão de 89 % e uma seletividade média para H_2 igual a 7,9 de um valor máximo teórico de 10 mols (Reação 8).

A partir da Tabela 11 foi possível observar que aumentando o teor de vanádio se obteve uma do ácido butírico próxima a 80 %, porém, com o maior teor (10 % de V) a seletividade para o H_2 diminuiu. Para os catalisadores contendo Zn, foi observado um aumento tanto na conversão, de 77 para 83 %, quanto na seletividade para H_2 , chegando a 7,7 mols com o aumento do teor de zinco, além da diminuição na formação de carbono (Tabela 10).

Para os catalisadores contendo Nb, foi observada uma tendência contrária, onde o aumento do teor de Nb diminuiu a conversão e seletividade para a reação de reforma vapor do ácido butírico. Sendo que, o catalisador contendo o menor teor ($10\text{Ni}5\text{NbAl}_2\text{O}_3$) apresentou uma conversão de 75 % e uma seletividade de 6,8 mols de H_2 . Além disso, os catalisadores contendo Nb apresentaram as maiores formações de subprodutos como o metano e o eteno.

Na Figura 38 estão apresentados os dados de seletividade para os produtos gasosos majoritários (H_2 e CO_2) na reação de reforma a vapor do ácido butírico a 500 e 600 °C, utilizando o catalisador contendo somente níquel ($10\text{NiAl}_2\text{O}_3$) durante 5 h de reação. A partir dos gráficos observa-se que a 500 °C o catalisador não foi muito reativo, mostrando uma baixa seletividade tanto para H_2 quanto para o CO_2 .

A 600 °C o catalisador foi mais reativo, apresentando uma alta seletividade no início da reação, chegando próximo a 10 mols de H_2 , valor máximo teórico, porém, sofreu desativação após cerca de 50 minutos de reação, provavelmente devido a formação de carbono. Ao atingir o equilíbrio, o catalisador manteve uma seletividade próxima a 7,5 mols de H_2 . Com relação à seletividade para CO_2 foi observado um aumento durante a reação, devido à contribuição de reações secundárias, como a reação de Boudouard (Reação 4).

Figura 38. Seletividade (mol produzido/mol convertido) para H_2 e CO_2 para o catalisador $10NiAl_2O_3$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$.

A seletividade para os produtos gasosos para o grupo de catalisadores modificados com vanádio está apresentada na Figura 39. A partir do gráfico de seletividade para H_2 para os catalisadores modificados com vanádio, é possível observar que o catalisador com 5 % V_2O_5 ($10Ni5VAl_2O_3$) apresentou uma seletividade próxima ao do catalisador contendo apenas Ni, porém, este se mostrou mais estável durante a reação, não apresentando desativação como a

observada no catalisador $10\text{NiAl}_2\text{O}_3$. Além disso, na última hora de reação apresentou um pequeno aumento na seletividade, e foi o que mostrou melhor atividade dentro do grupo.

Figura 39. Seletividade (mol produzido/mol convertido) para H_2 e CO_2 para os catalisadores modificados com V a 600°C .

O catalisador com menor teor de vanádio ($10\text{Ni}_{2.5}\text{Al}_2\text{O}_3$) não teve uma seletividade alta, apesar de apresentar um aumento de seletividade ao longo da reação, observando os perfis de RTP, este foi o que demonstrou um menor grau de redução (Figura 21. (b)). O catalisador com maior teor de vanádio ($10\text{Ni}_{10}\text{VAl}_2\text{O}_3$) apresentou os menores valores de

seletividade para H_2 , além da desativação durante a reação. Este comportamento é atribuído tanto à baixa área específica e pequeno volume de poros (Tabela 5) quanto a maior taxa de formação de carbono ($1,04 \text{ g}_{\text{C}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$). A análise de MEV do catalisador com 10 % de V_2O_5 (Figura 10) mostrou uma maior presença de partículas que podem ter tornado o catalisador mais passível de sinterização.

Na Figura 40 estão os dados de seletividade para H_2 e CO_2 para o grupo de catalisadores modificados com zinco na reação de reforma a vapor do ácido butírico a 600°C durante 5 horas.

Figura 40. Seletividade (mol produzido/mol convertido) para H_2 e CO_2 para os catalisadores modificados com Zn a 600°C .

Observando o gráfico de seletividade para o hidrogênio, observa-se um aumento de seletividade com o aumento no teor de Zn. Comparando com o catalisador contendo apenas Ni, aqueles modificados com Zn se mostram mais estáveis desde o início da reação e foram os catalisadores com as menores taxas de formação de carbono (Tabela 8). Catalisador com maior teor de Zn (10Ni10ZnAl₂O₃) apresentou uma seletividade média para H₂ e CO₂ próxima ao do catalisador de Ni, porém, a taxa de formação de carbono caiu pela metade.

De acordo com os resultados obtidos na análise de adsorção de piridina, os catalisadores com Zn apresentam o menor caráter ácido. Vários estudos mostram que a adição de metais com caráter básico a catalisadores de Ni/Al₂O₃ minimiza a formação de depósitos de carbono, pois, favorecem a adsorção de H₂O, CO₂ e -OH na superfície do Ni e evitam o processo de sinterização (SALEHI *et al.*, 2011; DAVIDSON, S. D.; SUN, J.; WANG, Y, 2016). A redução de resíduos carbonáceos também pode ser atribuída à reação reversa de Boudouard mostrada na Reação 15 (BARROSO, M. N.; GALETTI, A. E.; ABELLO, M. C., 2011):

Reação 15

Os gráficos de seletividade para H₂ e CO₂ para o grupo de catalisadores modificados com nióbio estão apresentados na Figura 41. Foi observada uma tendência contrária à aquela apresentada para o grupo com Zn. Ou seja, ocorreu uma diminuição na seletividade, além do aumento na taxa de formação de carbono. Os catalisadores modificados com nióbio foram os que apresentaram os maiores valores de tamanho médio de cristalito e a menor dispersão metálica.

Nogueira (2014), aplicou catalisadores promovidos com Nb na reforma à vapor do ácido acético e observou que com um teor de 10 % ocorreu uma baixa seletividade para H₂ (38 %) a 600 °C. Associando esse resultado à fraca interação das partículas de Ni com o suporte, o que favorece o processo de sinterização afetando a atividade catalítica. Com relação à taxa de carbono, o autor observou que os catalisadores promovidos com Nb apresentaram uma taxa superior quando comparados à catalisadores promovidos com Mg.

Figura 41. Seletividade (mol produzido/mol convertido) para H₂ e CO₂ para os catalisadores modificados com Nb a 600 °C.

Para avaliar o efeito da razão molar vapor:ácido butírico, os catalisadores com maiores teores de V, Zn e Nb foram aplicados na reação de reforma a vapor utilizando excesso de água, com uma razão molar 9:1 (vapor:carbono), durante 5 horas. Os resultados de conversão e seletividade média estão apresentados na Tabela 12 e os dados de seletividade durante as 5 horas de reação estão na Figura 41.

Todos os catalisadores apresentaram alta conversão, superiores a 90 %. Os catalisadores com V e Zn, tiveram uma seletividade média para H_2 de 9,1 e 9,5, respectivamente, com um valor máximo teórico de 10. O catalisador com Nb também apresentou uma alta conversão (97 %), porém, com uma seletividade mais baixa para os produtos gasosos, H_2 e CO_2 .

Tabela 12. Conversão e seletividade média para os produtos (mol produzido/mol de ácido butírico convertido) utilizando excesso de água.

Catalisador	Conversão	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
10Ni10VAl ₂ O ₃	99	9,1	0,3	0,1	3,1	0
10Ni10ZnAl ₂ O ₃	99	9,5	0,2	0,1	3,4	0
10Ni10NbAl ₂ O ₃	97	7,3	0,5	0,1	2,8	0,2

A Figura 42 mostra o gráfico de seletividade para hidrogênio na reforma à vapor do ácido butírico utilizando os catalisadores 10Ni10VAl₂O₃, 10Ni10ZnAl₂O₃ e 10Ni10NbAl₂O₃. Essas reações foram realizadas na presença de excesso de água, em uma proporção 9:1 (vapor:carbono), que de acordo com Jeong (2011) foi a proporção molar que apresentou melhor conversão quando utilizando catalisadores de Pt/Al₂O₃, chegando a 99,4 % de conversão. A partir do gráfico é possível observar que os catalisadores contendo os aditivos V e Zn apresentaram os melhores valores de seletividade e tiveram comportamentos parecidos e se mantiveram relativamente estáveis durante a reação.

Figura 42. Seletividade (mol produzido/mol convertido) para H₂ para os catalisadores modificados com V, Zn e Nb com a 600 °C utilizando excesso de água.

Davidson *et al.* (2016) estudaram como a adição de diferentes metais nos catalisadores de reforma a vapor do etanol influenciam na dissociação da água e, portanto, na atividade catalítica. E, observaram que a água deve desempenhar um papel chave no ciclo redox dos metais ativos e na formação das espécies de carbono, podendo até mesmo minimizar a deposição de coque sobre o catalisador.

6 CONCLUSÃO

O catalisador contendo somente níquel suportado em alumina ($10\text{NiAl}_2\text{O}_3$) foi inicialmente testado nas reações de reforma a vapor de ácido butírico nas temperaturas de 500 °C e 600 °C, essa carga de Ni (10 %) foi escolhida baseada em estudos que mostram ser uma quantidade de Ni com boa reatividade e seletividade para as reações de reforma a vapor de compostos oxigenados. Na reação utilizando razão estequiométrica ácido butírico:água (1:6) a 500 °C foi observada uma baixa conversão do ácido butírico (34 %) e baixa seletividade para hidrogênio, apenas 1,7 mols para um máximo teórico de 10. Já a 600 °C, a conversão e seletividade foram bem melhores, 89 % e 7,9 mols, respectivamente. Assim, os catalisadores modificados com vanádio, zinco e nióbio foram testados na temperatura de 600 °C.

A partir das análises de MEV foi observado um aumento na aglomeração das partículas com o aumento no teor de V_2O_5 , assim como uma diminuição significativa na área superficial determinada pela fisissorção de N_2 . Na reação de reforma, todos os catalisadores modificados com V apresentaram conversões superiores a 80 %. Apesar do aumento na taxa de formação de carbono, os catalisadores com 2,5 e 5 % apresentaram a vantagem de permanecerem estáveis durante a reação, quando comparados ao catalisador apenas com Ni, alcançando uma seletividade de 7,6 mols de H_2 . Aquele com maior teor de V ($10\text{Ni}10\text{VAl}_2\text{O}_3$) teve o pior desempenho, provavelmente devido a desativação devido à alta taxa de formação de carbono ($R_c = 1,04$).

Para o grupo de catalisadores modificados com zinco, a conversão e seletividade na reação de reforma a vapor do ácido butírico a 600 °C aumentaram com o aumento no teor do metal. O fato mais interessante foi a diminuição significativa na formação de coque, chegando a $R_c = 0,44$ para o catalisador com 10 % de Zn ($10\text{Ni}10\text{ZnAl}_2\text{O}_3$), com uma conversão de 83 % e seletividade de 7,7 mols, valores próximos ao do catalisador de Ni. Como observado na análise de adsorção de piridina, foi o grupo com menor acidez o que contribui para a menor formação de coque e, conseqüentemente, evitando a desativação durante a reação.

Os catalisadores com nióbio apresentaram um comportamento contrário aos com Zn, ocorrendo uma diminuição na conversão e seletividade com o aumento no teor do metal, além do aumento na R_c . Os dados de RTP mostraram que com o aumento no teor de Nb a temperatura de redução diminuiu o que pode ter contribuído para o aumento de espécies de Ni mais passíveis de sinterização. O catalisador com maior teor de Nb ($10\text{Ni}10\text{NbAl}_2\text{O}_3$) foi o que apresentou o maior tamanho médio de cristalito de Ni^0 e menor dispersão metálica.

Dentro deste grupo, o melhor desempenho catalítico foi para o catalisador $10\text{Ni}_2,5\text{Al}_2\text{O}_3$, com uma conversão de 82 % e uma seletividade para H_2 de 7,6 mols.

Para os testes catalíticos utilizando excesso de água (razão molar vapor:carbono = 9) foi observado o mesmo comportamento para os catalisadores modificados, onde os catalisadores com V e Zn apresentaram os melhores desempenhos, com uma conversão de 99 % e seletividade para H_2 superior a 9 mols.

Dessa forma, a partir dos resultados obtidos é possível observar a influência dos óxidos de V, Zn e Nb na conversão e seletividade para H_2 na reação de reforma a vapor do ácido butírico. Ocorrendo aumento de estabilidade catalítica durante a reação e até mesmo redução na formação de depósitos carbonáceos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, T. A.; RODRIGUES, I. A.; ESTRELA, T. S.; NUNES, C. N. F.; MACHADO, L. L.; LEÃO, K. V.; BARROS, I. C. L.; AMORIM, F. A. C.; BRAGA, V. S. Synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil, frying oil and chicken fat, using catalysts based on vanadium pentoxide. **Energy**, v. 97, p. 528-533, 2016.

AMJAD, U.; LENZI, G. G.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SPECCHIA, S. MgO and Nb₂O₅ oxides used as supports for Ru-based catalysts for the methane steam reforming reaction. **Catalysis Today**, v. 257, p. 122-130, 2015.

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.

ARYA, A.; TRIPATHY, P. K.; BOSE, D. K. Thermal decomposition of ammonium metavanadate in a fluidized bed reactor. **Thermochimica Acta**, v. 244, p. 257-265, 1994.

BARRIOS, C. E.; BOSCO, M. V.; BALTANÁS, M. A.; BONIVARDI, A. Hydrogen production by methanol steam reforming: catalytic performance of supported-Pd on zinc-cerium oxides nanocomposites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 262-275, 2015.

BARROS, I. C. L.; BRAGA, V. S.; PINTO, D. S.; DE MACEDO, J. L.; FILHO, G. N. R.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 485-493, 2007.

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

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

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. 3343-3348, 2007.

BILAL, M.; JACKSON, S. D. Steam reforming of ethanol at medium pressure over Ru/Al₂O₃: effect of temperature and catalyst deactivation. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 10, p. 2041-2051, 1012.

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

BIZKARRA, K.; BARRIO, V. L.; YARTU, A.; REQUIES, J.; ARIAS, P. L.; CAMBRA, J. F. Hydrogen production from n-butanol over alumina and modified alumina nickel catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 15, p. 5272-5280, 2015.

BOBADILLA, L. F.; PENKOVA, A.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M. A., ODRIOZOLA, J. A. Influence of the acid-base properties over NiSn/MgO-Al₂O₃ catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5704-5712, 2014.

BRAGA, V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre (II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação**. 114 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

BRAGA, V. S.; BARROS, I. C. L.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Esterification of acetic acid with alcohol using supported niobium pentoxide on silica-alumino catalysts. **Catalysis Today**, v. 133-135, n. 4, p. 106-112, 2008.

BRANDÃO, R. F.; QUIRINO, R. L., MELLO, V. M.; TAVARES, A. O.; PERES, A. C.; GUINHOS, F.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Synthesis, characterization and use of Nb₂O₅ based catalysts in producing biofuel by transesterification, esterification and pyrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 5, p. 242-254, 2009.

BRIAND, L. E.; GAMBARO, L.; THOMAS, H. Temperature-programmed reduction of V₂O₅ and coprecipitated V₂O₅-TiO₂ by hydrogen. **Journal of Thermal Analysis**, v. 44, p. 803-821, 1995.

BSHISH, A.; YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B.; RAMAKRISHNAM, R.; EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. **Chemical Papers**, v. 65, n. 3, p. 251-266, 2010.

BUITRAGO-SIERRA, R.; RUIZ-MARTÍNEZ, J.; SERRANO, RUIZ, J. .C; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of the addition of Zn and Pt. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 383, n. 1, p. 148-154, 2012.

BURTON, F; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. New York: McGraw-Hill Education, 2003. 1848 p.

CAO, J.; RAMBO, C. R; SIEBER, H. Preparation of porous Al₂O₃-ceramics by biotemplating of wood. **Journal of Porous Materials**, v.11, n. 3, p. 163-172, 2004.

CARRERO, C. A.; KETURAKIS, C. J.; ORREGO, A.; SCHOMACKER, R.; WACHS, I. E. Anomalous reactivity of supported V₂O₅ nanoparticles for propane oxidative ehydrogenation: influence of the vanadium oxide precursor. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 12644-12653, 2013.

CARRERO, C. A.; SCHLOEGL, R.; WACHS, I. E.; SCHOMAECKER, R. Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydrodenation of propane over well-defined supported vanadium oxide catalysts. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3357-3380, 2014.

CHANG, J. FU, Y. Z. LUO, Z. Biomass air-steam gasification in a fluidized bed to produce hydrogen-rich gas. **Biomass & Bioenergy**, v. 39, p. 67-71, 2012.

CHENG, F.; DUPONT, V.; TWIGG, M. V. Temperature-programmed reduction of nickel steam reforming catalyst with glucose. **Applied Catalysis A: General**, v. 527, p. 1-8, 2016.

CHITSAZAN, S.; SEPEHRI, S.; GARBARINO, G.; CARNASCIALI, M. M.; BUSCA, G. Steam reforming of biomass-derived organics: interactions of different mixture on Ni/Al₂O₃ based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 386-398, 2016.

CORDEIRO, L. **Influência do suporte em catalisadores de Ni aplicados à reforma a vapor do ácido acético**. 70 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

DANCINI-PONTES, I.; DESOUSA, M.; SILVA, F. A.; SCALIANTE, M. H. N. O.; ALONSO, C. G.; BIANCHI, G. S.; NETO, A. M.; PEREIRA, G M.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Influence of the CeO₂ and Nb₂O₅ supports and the inert gas in ethanol steam reforming for H₂ production. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 66-74, 2015.

DAVIDSON, S. D.; SUN, J.; WANG, Y. The effect of ZnO addition on H₂O activation over Co/ZrO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 269, p. 140-147, 2016.

DIUZEIDE, M. L.; JOBBAGY, M.; AMADEO, N. Glycerol steam reforming over Ni/Mg/g-Al₂O₃ catalysts effect of Ni(II) content. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 30, p. 16976-16982, 2014.

ELIAS K. F. M.; LUCRÉDIO A. F.; ASSAF E. M. Effect of CaO addition on acid properties of NiCa/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 38, n. 11, p. 4407-4417, 2013.

FARAHANI, N.; MONTEITH, C. E. The coming paradigm shift: a transition from manual to automated microscopy. **Journal of Pathology Informatics**, v. 1, p. 35-37, 2016.

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

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

GARCÍA-SANCHO, C.; CECILIA, J. A; MORENO-RUIZ, A.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J; MORENO-TOST, R.; MAIRELES-TORRES, P. Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 139-149, 2015.

GARBARINO, G.; WANG, C.; VALSAMAKIS, I.; CHITSAZAN, S.; RIANI, P.; FINOCCHIO, E.; FLYTZANISTEPHANOPOULOS, M.; BUSCA, G. A study of Ni/Al₂O₃ and Ni-La/Al₂O₃ catalysts for the steam reforming of ethanol and phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, 174, 21- 34, 2017.

GATEHOUSE, B. M.; WADSLEY, A. D. The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide. **Acta Crystallographica**, v. 17, p. 1545-1554, 2004.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; PARENTE, V. C. I.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Investigation of pyridine sorption in USY and Ce/USY zeolites by liquid phase microcalorimetry and thermogravimetry studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, p. 27-34, 2007.

GHODS, B.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Effects of alkaline earth promoters on the catalytic performance of the nickel catalysts supported on high surface area mesoporous magnesium silicate in dry reforming reaction. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 41, n. 12, p. 22913-22921, 2016.

GOICOECHEA, S.; ENRICH, H.; ARIAS, P. L.; KOCKMANN. Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 279, p. 312-322, 2015.

GONZÁLEZ-GIL, R.; HERRERA, C.; LARRUBIA, M. A.; KOWALIK, P.; PIETA, I. S.; ALEMANY, L. J. Hydrogen production by steam reforming of DME over Ni-based catalysts modified with vanadium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 43, p. 19781-19788, 2016.

GONZÁLEZ-GIL, R.; HERRERA, C.; LARRUBIA, M. A.; KOWALIK, P.; PIETA, I. S.; ALEMANY, L. J. Hydrogen production by steam reforming of DME over Ni-based catalysts modified with vanadium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 5272-5280, 2014.

GREWAL, T. P. K.; ROY, S. Modeling the effect of coke deposition in a heat integrated ethanol reformer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 44, p. 19863-19880, 2016.

GUAN, G.; KAEWPANHA, M.; HAO, X.; ABUDULA, A. Catalytic steam reforming of biomass tar: prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 450-461, 2016.

GUARIDO, C. E. M.; CESAR, D. V.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M.; Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst. **Catalysis Today**, v. 142, n. 3-4, p. 252-257, 2009.

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

HAN, S. J.; SONG, J. H.; BANG, Y.; YOO, J.; PARK, S.; KANG, K. H.; SONG, I. K. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Cu-Ni-Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts: Effect of nickel content. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 4, p. 8285-8292, 2013.

HUANG, F.; WANG, R.; CHAO, Y. Catalytic performances of Ni/mesoporous SiO₂ catalysts for dry reforming of methane to hydrogen. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 4, p. 709-719, 2016.

HULL, S.; TRAWCZYNSKI, J. Steam reforming of ethanol on zinc containing catalysts with spinel structure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 8, p. 19781-19788, 2014.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57 p. 603-619, 1985.

JEONG, C. M.; PARK, G. W.; CHOI, J.; KANG, J. W.; KIM, S. M.; LEE, W.; CHANG, H. N. Steam reforming of volatile fatty acids (VFAs) over supported Pt/Al₂O₃ catalysts.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 13, p. 7505-7515, 2011.

KANERVO, J. M.; HARLIN, E.; KRAUSE, A. O. I. Characterisation of alumina-supported vanadium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data. **Catalysis Today**, v. 78, p. 171-180, 2003.

KHADER, M. M. Surface acidity of V₂O₅/Al₂O₃ catalysts: IR and TPD studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 104, n. 1, p. 87-94, 1995.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-ray diffraction procedures**. New York: Wiley, New York, 192, 491 p.

KOUSHI, K.; CHOUDAKIS, N.; MATRALIS, H.; KONTARIDES, D.; PAPADOPOULOU, C. VERYKIOS, X. Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 129-141, 2016.

KREISSEL, H. T.; NAKAGAWA, K.; PENG, Y.; KOITO, Y.; ZHENG, J.; TSANG, S. C. E. Niobium oxides: correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of Catalysis**, v. 338, p. 329-339, 2016.

LEITE, H. E. B.; OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Ação promotora do zinco em catalisadores de síntese de estireno. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 247-250, 2004.

LOGLI, M. A. **Desenvolvimento de metodologia da avaliação da resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica**. 244 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxido de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LUCAS, S. D. M.; PEIXOTO, G.; MOCKAITIS, G.; ZAIAT, M.; GOMES, S. D. Energy recovery from agro-industrial wastewaters through biohydrogen production: Kinetic evaluation and technological feasibility. **Renewable Energy**, v. 75, p. 496-504, 2015.

MA, Z.; WU, X.; SI, Z.; WENG, D.; MA, J.; XU, T. Impacts of niobia loading on active sites and surface acidity in NbOx/CeO₂-ZrO₂ NH₃-SCR catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 179, 380- 394, 2015.

MARBERGER, A.; FERRI, D.; ELSENER, M.; KROCHER, O. The significance of Lewis acid sites for the selective catalytic reduction of nitric oxide on vanadium-based catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, p. 11989-11994, 2016.

MARCHIONNA, M.; PATRINI, R.; SANFILIPPO, D.; MIGLIAVACCA, G. Fundamental investigations on di-methyl ether (DME) as LPG substitute or make-up for domestic uses. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 12, p. 1255-1261, 2008.

MARTINS, A. R. **Avaliação de catalisadores de níquel modificados na reforma a vapor do etanol**. 152 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

MATEOS-PEDRERO, C.; SILVA, H. TANAKA, D. A. P.; LIGUORI, S.; IULIANELLI, A. BASILE, A.; MENDES, A. CuO/ZnO catalysts for methanol steam reforming: the role of the support polarity ratio and surface area. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174-175, p. 67-76, 2015.

McCANN, N.; WAGNER, M.; HASSE, H. A thermodynamic model for vanadate in aqueous solution – equilibria na reaction enthalpies. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 7, p. 2622-2628, 2013.

MIRANDA, B. C.; CHIMENTÃO, R. J.; SANTOS, J. B. O.; GISPERT-GUIRADO, F.; LOORCA, J.; MEDINA, F.; BONILLO, F. L.; SUEIRAS, J. E. Conversion of glycerol over 10%Ni/g-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 464-480, 2014.

MEIJERS, A. C. Q. M.; JONG, A. M.; VAN GRUIJTHUIJSEN, L. M. P.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Preparation of zirconium oxide on sílica na characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, temperature programmed oxidation and infra-red spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 70, n. 1, p. 53-71, 1991.

MELCHOR-HERNÁNDEZ, C., GÓMEZ-CORTÉS, A., DÍAZ, G. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel supported on La-modified alumina catalysts prepared by sol–gel. **Fuel**, v. 107, p. 828-835, 2013.

MITRAN, G.; MAKÓ, E.; RÉDEY, A.; MARCU, I. C. Esterification of acetic acid with n-Butanol using vanadium oxides supported on g-alumina. **Comptes Rendus Chimie**, v. 15, n. 9, p. 793-798, 2012.

MOHANTY, P.; PANT, K. K.; MITTAL, R. Hydrogen generation form biomass materials: challenges and opportunities. **WIREs Energy and Environment**, v. 4, p. 139-155, 2015.

MOHANTY, P.; PATEL, M.; PANT, K. K. Hydrogen production from steam reforming of acetic acid over Cu–Zn supported calcium aluminate. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 558–565, 2012.

MOLINA, M. J. C.; GRANADOS, M. L.; GERVASINI, P. C. Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. **Catalysis Today**, v. 254, p. 90-98, 2015.

MONDAL, T.; KAUL, N.; MITTAL, R.; PANT, K. K. Catalytic steam reforming of model oxygenates of bio-oil for hydrogen production over La modified Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst. **Topics in Catalysis**, v. 59, p. 1343-1353, 2016.

NAGVENKAR A.; NAIK, S.; FERNANDES, J. Zinc catalyst as a solid acid catalyst for esterification reaction. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 20-23, 2015

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

NOGUEIRA, F. G. E. **Catalisadores de Ni promovidos com Mg e Nb para a reforma à vapor do ácido acético como molécula modelo do bio-óleo**. 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.

OLIVEIRA, M. A. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores V₂O₅-Nb₂O₅-Al₂O₃ dopados pelo metal alcalino potássio na reação de desidrogenação oxidativa do propano**. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 413-419, 2005.

PAIVA, J. B.; MONTEIRO, W. R.; ZACHARIAS, M. A.; RODRIGUES, J. A. J.; CORTEZ, G. G. Characterization and catalytic behavior of MoO₃/V₂O₅ system in isopropanol decomposition. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 4, p. 517-524, 2006.

PANT, K. K.; MOHANTY, P.; AGARWAL, S.; DALAI, A. K. Steam reforming of acetic acid for hydrogen production over bifunctional Ni-Co catalysts. **Catalysis Today**, v. 207, p. 36-43, 2013.

PAPAGERIDIS, K. N.; SIAKAVELAS, G.; CHARISIOU, N. D.; AVRAAM, D. G.; TZOUNS, L.; KOUSI, K.; GOULA, M. A. Comparative study of Ni, Co, Cu supported on γ-alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction. **Fuel Processing Technology**, v. 152, p. 156-175, 2016.

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

PENTEADO, E. D. **Influência da origem e do pré-tratamento do inóculo na produção de hidrogênio a partir de águas residuárias em biorreatores anaeróbios**. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

PENTEADO, E. D.; FERNANDEZ-MARCHANTE, C. M.; ZAIAT, M.; CAÑIZARES, P.; GONZALEZ, E. R.; RODRIGO, M. A. R. Energy recovery from winery wastewater using a dual chamber microbial fuel cell. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 6, p. 1802-1808, 2016.

PENTEADO, E. D.; LAZRO, C. Z.; SAKAMOTO, I. K.; ZAIAT, M. Influence of seed sludge and pretreatment method on hydrogen production in packed-bed anaerobic reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 6137-6145, 2013.

PEYMANI, M.; ALAVI, S. M.; REZAEI, M. Synthesis gas production by catalytic partial oxidation of propane on mesoporous nanocrystalline Ni/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 1-9, 2017.

ROCHA, A. S. FORRESTER, A. M. S.; LACHTER, E. R.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; FARO, A. C. Niobia-modified aluminas prepared by impregnation with niobium peroxo complexes for dimethyl ether production. **Catalysis Today**, v. 192, n. 1, p. 104-111, 2012.

ROSS, J. R. H.; SMITS, R. H. .H., SESHAN, K. The use of niobia in oxidation catalysis. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3-4, p. 503-511, 1993.

ROSTRUP-NIELSEN, J.; TRIMM, D. L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 48, n. 1-3, p. 155-165, 1984.

SALEHI, E.; AZAD, F. S.; HARDING, T.; ABEDI, J. Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of addition of promoter and preparation procedure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 26, p. 13962-13971, 2014.

SANCHEZ-SANCHEZ, M.; NAVARRO, R.; FIERRO, J. Ethanol steam reforming over Ni/MxOy-Al₂O₃ (M=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.

SENSENI, A. Z.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Steam reforming of glycerol on mesoporous nanocrystalline Ni/Al₂O₃ catalysts for H₂ production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 44, p. 20137-20146, 2016.

SHIDA, G. M. **Produção de hidrogênio e ácidos orgânicos por fermentação acidogênica em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **Caracterização de materiais catalíticos**. Instituto Nacional de pesquisa espaciais (INPE). São José dos Campos, 2008.

SILVA, M. N. **Síntese, caracterização e aplicação de filmes a base de óxido de zinco. 89 f.** Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

SONG, J. H.; HAN, S. J.; YOO, J.; PARK, S.; KIM, D. H.; SONG, I. K. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-Sr-Al₂O₃-ZrO₂ aerogel catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, n. 2, p. 342-350, 2016.

SU, T. T.; ZHAI, Y. C.; JIANG, H.; GONG, H. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of niobium oxalate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, n. 2, p. 449-455, 2009.

SUN, Q.; AUROUX, A.; SHEN, J. Surface acidity of niobium phosphate and steam reforming of dimethoxymethane over CuZnO/Al₂O₃-NbP complex catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 244, p. 1-9, 2006.

TANG, C. W.; CHUANG, S. S. In situ diffuse reflection infrared fourier transform spectroscopy (DRIFTS) mass spectrometry study of the water-gas shift reaction on nickel(II) oxide-zinc(II) oxide catalysts. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 68, n. , p. 238-244, 2014.

TRANE-RESTRUP, R.; DAHL, S.; JENSEN, A. D. Steam reforming of ethanol: effects of support and additives on Ni-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15105-15118, 2013.

TRIBALIS, A.; PANAGIOTOU, G. D.; BOURIKAS, K.; SYGELLOU, L.; KENNOU, S.; LADAS, S.; LYCOURGHOTIS, A.; KORDULLIS, C. Ni catalysts supported on modified alumina for diesel steam reforming. **Catalysts**, n. 6. P. 11-24, 2016.

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

VAIRAKANNU, P.; KUMARI, G. CO₂-oxy underground coal gasification integrated proton exchange membrane fuel cell operating in a chemical looping mode of reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 44, p. 20063-20077, 2016.

VAKILI, R.; ESLAMLOUEYAN, R. Optimal design of an industrial scale dual-type reactor for direct dimethyl ether (DME) production from syngas. **Chemical Engineering and Processing**, v. 62, p. 78-88, 2012.

VEERESH, G. S.; KUMAR, P.; MEHROTA, I. Treatment of phenol and cresol in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. **Water Research**, v. 39, p. 154-170, 2005.

VOS, B.; POELS, E.; BLIEK, A. Impact of calcination conditions on the structure of alumina-supported nickel particles. **Journal of Catalysis**, v. 198, n. 1, p. 77-88, 2001.

WACHS, I. E. Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 11762-11769, 2013.

WACHS, I. E. Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 11762-11769, 2013.

WANG, H.; MILLER, J. T.; SHAKOURI, M.; XI, C.; WU, T.; ZHAO, H.; AKATAY, M. C. XANES and EXAFS studies on metal nanoparticle growth and bimetallic interaction of Ni-based catalysts for CO₂ reforming of CH₄. **Catalysis Today**, v. 207, p. 3-12, 2013.

WEBB, P. A., ORR, C. **Analytical Methods in fine particles technology**. Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, 1997.

WICHER, E.; SEIFERT, R. Z.; PIETRZYK, B, LANIECKI, M. Hydrogen gas production from distillery wastewater by dark fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 19, p. 7767-7773, 2013.

XIE, H.; YU, Q.; YAO, XIN, DUAN, W.; ZUO, Z.; QIN, Q. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil model compounds over supported nickel catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, p. 299-308, 2015.

XU, X.; ZHANG, C.; LIU, Y.; ZHAI, Y.; ZHANG, R; TANG, X. Compound of bio-oil for hydrogen production over Ni-CeO₂-MgO/olivine catalysts. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 3, p. 915-922, 2015.

ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; WAN, L.; XUE, M.; DUAN, Y.; LIU, X. Effect of magnesium addition on catalytic performance of PtSnK/ γ -Al₂O₃ catalyst for isobutane dehydrogenation. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1632-1638, 2011.