VIVIAN VAZQUEZ THYSSEN

Catalisadores de Ni suportado em La_2O_3 e SiO_2 aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof.^a Dra. Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2012

Exemplar revisado.

**O exemplar original encontra-se disponível no
Serviço de Pós-Graduação do IQSC-USP.**

*Aos meus pais por me proporcionarem uma ótima criação e educação, além do incentivo para lutar pelos meus sonhos.
Aos meus irmãos, minha família e amigos por todo amor, apoio, força, companheirismo e amizade ao longo dessa etapa da minha vida...*

Sem eles nada disso seria possível!!

AGRADECIMENTOS

À professora Elisabete Assaf pela orientação, ensinamento, incentivo, puxões de orelha e, principalmente, pela amizade dedicada desde o começo do meu trabalho no Laboratório de Catálise.

À Thaisa, pela grande amizade, ajuda e paciência, mesmo quando fora do Brasil.

À Cecília e todo o pessoal do lab – Jorge, Lê, Eurico, Kaka, Amandinha, Baixinho, Camila, Yvan, Gui, Paulo e Franzinha, por toda ajuda nos experimentos e pelos ótimos momentos fora do laboratório.

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo pela infraestrutura oferecida para a realização do trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao grupo de Eletroquímica do IQSC pelas análises de DRX.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas análises de DRX *in situ*.

Aos amigos que “abandonei”, que se mantiveram sempre ao meu lado nos momentos que precisei. Em especial à Fefa, Ká e Paula – pessoal de Itu e de São Paulo que me proporcionaram momentos inesquecíveis ao longo de todos esses anos que os conheço e que me fizeram ser a pessoa que sou hoje.

Aos amigos que fiz em São Carlos, que me acompanharam desde o começo da graduação e continuaram me apoiando ao longo do mestrado, que me proporcionaram alguns dos melhores momentos da minha vida, e me ensinaram a viver como uma família longe de casa. Em especial à Bife, Nati, Daia, Shino, Prodígio, Ma, James, Lísias, Herbert, Gre, Jubinha, Zé, Isleyzito, pessoal da Lado Podre e da Minha Tia, pelas muitas festinhas, churrascos e baladinhas... =P

Ao meu pai e irmão Gabriel que sempre estiveram ao meu lado e sempre compreenderam os períodos de ausência.

À minha mãe que mesmo me fazendo surtar de vez em quando, sempre esteve ao meu lado me incentivando a seguir as escolhas que fiz na minha vida, torcendo por mim e nunca me deixando cair.

Ao meu irmão Rafael que mais do que nunca tem me apoiado, ajudado e incentivado em todos os momentos, e me suportado nos momentos em que nem mesmo isso era possível.

À minha família – padrinhos, tios e primos – que sempre foi meu alicerce para que eu continuasse lutando pelo que eu queria na vida.

À minha avó que mesmo longe, sempre esteve ao meu lado dando apoio e me fazendo sentir necessária (mesmo como ouvinte) quando ligava para reclamar das coisas.

Ao meu avô que mesmo ranzinza me mostrou que é necessário lutar pelos nossos sonhos e nos sentirmos gratos pela vida que temos.

À todos, muito obrigada!

"Na natureza nada se cria, nada se perde... Tudo se transforma."

Lavoisier

RESUMO

Catalisadores de Ni suportado em La_2O_3 , SiO_2 e $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (com teores mássicos de La_2O_3 de 10%, 30% e 50%) tiveram seu desempenho avaliado frente a reação de reforma a vapor de glicerol. O efeito do suporte sobre a atividade, estabilidade e seletividade do catalisador foi avaliado, assim como diferentes métodos de preparo, teores de Ni e temperaturas de reação. Os catalisadores foram preparados pelos métodos da impregnação úmida seqüencial, impregnação úmida simultânea, impregnação sobre o suporte precipitado e co-precipitação, utilizando teores mássicos de 5%, 10% e 15% de Ni. Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: espectroscopia de energia dispersiva de raios X, fisissorção de nitrogênio, difratometria de raios X, redução a temperatura programada e difração de raios X *in situ*. Os catalisadores foram testados por um período de 5h, a fim de verificar a atividade e seletividade para a reação de reforma a vapor de glicerol a 500°C, 600°C e 700°C, e as propriedades dos catalisadores foram correlacionadas com os resultados obtidos dos ensaios catalíticos. Após as reações, os catalisadores foram submetidos as seguintes análises: análise elementar, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Foi observado que o Ni interage de forma variada com os diferentes suportes, que o método de preparação utilizado influencia propriedades dos catalisadores e que, dependendo do teor mássico de Ni suportado, o catalisador pode ser mais ou menos ativo para a reação de reforma a vapor de glicerol. Observou-se também que a temperatura influencia no desempenho da reação, sendo que os melhores resultados foram obtidos a 600°C com o catalisador 15Ni30LaSi preparado por impregnação úmida simultânea, que foi testado também por 20h para que fosse analisada sua estabilidade em um maior intervalo de tempo.

ABSTRACT

Ni catalysts supported on La_2O_3 , SiO_2 and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (with 10%, 30% and 50%wt. La_2O_3) were evaluated in the glycerol steam reforming reaction. The effect of the supports was analyzed on the catalysts activity; stability and selectivity as well as different methods of preparation, Ni contents and reaction temperatures. Catalysts were prepared by the sequential wet impregnation, simultaneous wet impregnation, impregnation of Ni on support precipitate and co-precipitation methods using 5%, 10% and 15%wt.Ni. The catalysts were characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy, nitrogen physisorption, X-ray diffraction, temperature programmed reduction and X-ray diffraction *in situ*. The catalytic tests were performed during 5 hours in order to verify the activity and selectivity for the glycerol steam reforming at 500°C, 600°C and 700°C, and identify the relationship between the catalysts properties and the results obtained with the catalytic tests. After the reactions, the catalysts were characterized by elemental analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was observed that the Ni interacted variously with different supports; the preparation method used influenced on the catalysts properties and, depending on the Ni content, the catalyst was more or less active for the glycerol steam reforming. It was also observed that the temperature of reaction influenced on the reaction performance, and the best results were obtained at 600°C with the 15Ni30LaSi catalyst, prepared by simultaneous wet impregnation, which was also tested for 20 hours to analyze its stability in a longer period.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do glicerol.	19
Figura 2 - Principais setores industriais de utilização do glicerol.....	20
Figura 3 – Processo de transformação de uma célula a combustível.	21
Figura 4 - Levantamento bibliográfico para reação de reforma a vapor de metanol, etanol e glicerol (Janeiro de 2012).	22
Figura 5 - Equilíbrio químico e a influência do catalisador (linha tracejada).....	24
Figura 6 - Esquema de reação proposto de acordo com os intermediários identificados.	30
Figura 7 - Padrão utilizado na quantificação do consumo de H ₂ nas análises de redução a temperatura programada dos catalisadores.	48
Figura 8 - Linha de reação utilizada nos testes catalíticos.	51
Figura 9 - Difratoograma dos suportes.....	70
Figura 10 - Difratoograma dos catalisadores.....	71
Figura 11 - Perfis de RTP dos catalisadores.....	72
Figura 12 - Perfis de RTP dos suportes.	73
Figura 13 - DRX <i>in situ</i> dos catalisadores.	75
Figura 14 - Estruturas dos produtos líquidos formados ao longo das reações: (a) ácido propanóico (b) ácido acético (c) 2-propanona (d) ácido fórmico (e) etanol (f) propilenoglicol (g) glicidol (h) 1,3-dioxano (i) sorbitol.	77
Figura 15 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10NiSi.....	79
Figura 16 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10NiLa.....	79
Figura 17 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10Ni10LaSi.....	80
Figura 18 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10Ni30LaSi.....	80
Figura 19 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10Ni50LaSi.....	81
Figura 20 - Esquema de formação de C filamentoso num catalisador de Ni.....	82
Figura 21 - Difratoogramas dos catalisadores pós reação.	84

Figura 22 - Difractogramas dos suportes dos catalisadores preparados por I-seq e P+I.....	87
Figura 23 - Difractogramas dos catalisadores preparados por diferentes métodos.	88
Figura 24 - Perfis de RTP dos suportes dos catalisadores preparados por I-seq e P+I.....	89
Figura 25 - Perfis de RTP dos catalisadores preparados por diferentes métodos.	89
Figura 26 - Perfil de RTP do catalisador 10Ni30LaSi (I-sim).....	90
Figura 27 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – P.....	93
Figura 28 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – I-seq.	93
Figura 29 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – I-sim.	94
Figura 30 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – P+I.....	94
Figura 31 - Difractogramas dos catalisadores com diferentes teores de Ni.	97
Figura 32 - Perfis de RTP dos catalisadores preparados por I-sim.	98
Figura 33 - Perfil de RTP do catalisador 15Ni30LaSi (I-sim).....	99
Figura 34 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 5Ni30LaSi.....	101
Figura 35 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10Ni30LaSi.....	102
Figura 36 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 15Ni30LaSi.....	102
Figura 37 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador 10Ni30LaSi (I-sim) – 500°C.....	106
Figura 38 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) – 500°C.....	106
Figura 39 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador 10Ni30LaSi (I-sim) – 600°C.....	107
Figura 40 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador 10Ni30LaSi (I-sim) – 700°C.....	107

Figura 41 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) – 600°C.....	107
Figura 42 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) – 700°C.....	108
Figura 43 - Teste de estabilidade com o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim)	110
Figura 44 - M.E.V. Para o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) após o teste de estabilidade.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade dos elementos La e Ni nos suportes mistos e nos catalisadores.	68
Tabela 2 - Áreas específicas dos suportes e dos catalisadores.....	69
Tabela 3 - Temperatura de ativação (°C), consumo de H ₂ (mol) e grau de redução dos catalisadores.	74
Tabela 4 - Efluente líquido coletado e conversão do glicerol.	76
Tabela 5 - Seletividade em produtos gasosos (mol prod./mol glicerol conv.), razão H ₂ /CO ₂ (mol/mol), razão CO ₂ /CO (mol/mol) e carbono formado (mmol/h).....	78
Tabela 6 - Quantidade dos elementos La e Ni nos suportes e catalisadores.....	85
Tabela 7 - Áreas específicas dos suportes e dos catalisadores.....	86
Tabela 8 - Temperatura de ativação (°C), consumo de H ₂ (mol) e grau de redução dos catalisadores.	91
Tabela 9 - Efluente líquido coletado e conversão do glicerol.	92
Tabela 10 - Seletividade dos produtos gasosos (mol prod./mol glicerol conv.), razão H ₂ /CO ₂ (mol/mol), razão CO ₂ /CO (mol/mol) e carbono formado (mmol/h).....	92
Tabela 11 - Quantidade dos elementos La e Ni nos suportes e catalisadores.....	96
Tabela 12 - Áreas específicas dos catalisadores.	96
Tabela 13 - Temperatura de ativação (°C), consumo de H ₂ (mol) e grau de redução dos catalisadores.	99
Tabela 14 - Efluente líquido coletado e conversão do glicerol.	100
Tabela 15 - Seletividade dos produtos gasosos (mol prod./mol glicerol conv.), razão H ₂ /CO ₂ (mol/mol), razão CO ₂ /CO (mol/mol) e carbono formado (mmol/h).....	101
Tabela 16 - Efluente líquido coletado e conversão do glicerol.	103
Tabela 17 - Seletividade dos produtos gasosos (mol prod./mol glicerol conv.), razão H ₂ /CO ₂ (mol/mol), razão CO ₂ /CO (mol/mol) e carbono formado (mmol/h).....	104
Tabela 18 - Efluente líquido coletado e conversão do glicerol.	108
Tabela 19 - Seletividade dos produtos gasosos (mol prod./mol glicerol conv.), razão H ₂ /CO ₂ (mol/mol), razão CO ₂ /CO (mol/mol) e carbono formado (mmol/h).....	109

LISTA DE EQUAÇÕES

- $E = hc/\lambda$(Equação 1)
- $1/\{W[(P_0/P)-1]\} = 1/(W_m.C) + [(C-1)/(W_m.C)].(P/P_0)$(Equação 2)
- $s = (C-1)/(W_m.C)$(Equação 3)
- $i = 1/(W_m.C)$(Equação 4)
- $W_m = 1/(s + i)$(Equação 5)
- $S_t = W_m.N.A_{cs}/M$(Equação 6)
- $S = S_t/w$(Equação 7)
- $n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$(Equação 8)
- $L = (2^{1/2}.\lambda)/(\beta.\cos\theta)$(Equação 9)
- $N_{H_2} = (A_e.n)/A_c$(Equação 10)
- $N_T = n_{\text{óxido}}.n_{H_2\text{-reação}}$(Equação 11)
- $R = \text{mol prod.} / \text{mol glicerol alim.}$(Equação 12)
- $S = \text{mol prod.} / \text{mol glicerol conv.}$(Equação 13)
- $X_{\text{Glicerol}} = [(n_{\text{total}} - n_{\text{residual}})/n_{\text{total}}] \times 100$(Equação 14)

LISTA DE REAÇÕES

- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OOC})_3(\text{R}_n)_3 + 3\text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons 3\text{R}_n\text{COOR}' + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$(Reação 1)
- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$(Reação 2)
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$(Reação 3)
- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 \rightleftharpoons 3\text{CO} + 4\text{H}_2$(Reação 4)
- $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$(Reação 5)
- $\text{CO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$(Reação 6)
- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$(Reação 7)
- $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$(Reação 8)
- $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$(Reação 9)
- $4\text{LaNiO}_3 + 5\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Ni}^0 + \text{La}_2\text{NiO}_4 + \text{La}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$(Reação 10)
- $\text{La}_2\text{NiO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$(Reação 11)
- $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{monômeros} \rightarrow \text{C}$(Reação 12)
- $\text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{C}$(Reação 13)
- $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$(Reação 14)
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$(Reação 15)

SUMÁRIO

Dedicatória

Agradecimentos

Epígrafe

Resumo

Abstract

Lista de figuras

Lista de tabelas

Lista de equações

Lista de reações

1 Introdução	18
2 Revisão Bibliográfica	24
2.1 Catálise	24
2.2 Reação de reforma a vapor de glicerol	26
2.3 Catalisadores baseados em Ni	32
2.4 Catalisadores suportados em La_2O_3 e em SiO_2	35
3 Objetivos	37
4 Parte Experimental	38
4.1 PARTE 1 – Efeito do teor de La_2O_3 no suporte	38
4.1.1 Preparação dos catalisadores	38
4.1.1.1 Impregnação úmida sequencial	39
4.1.2 Caracterização	40
4.1.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	41
4.1.2.2 Fisissorção de nitrogênio	42
4.1.2.3 Difratometria de raios X	44
4.1.2.4 Redução a temperatura programada	46
4.1.2.5 Difração de raios X <i>in situ</i>	50
4.1.3 Ensaio catalítico	50
4.1.3.1 Análise dos produtos gasosos	52
4.1.3.2 Análise do efluente líquido	53
4.1.3.2.1 Glicerol não reagido	53
4.1.3.2.2 Produtos líquidos	54

4.1.3.3	Análise do catalisador pós-reação	55
4.1.3.3.1	Análise elementar	55
4.1.3.3.2	Difratometria de raios X	56
4.2	PARTE 2 – Efeito do método de preparação do catalisador	57
4.2.1	Preparação dos catalisadores	57
4.2.1.1	Impregnação úmida simultânea	57
4.2.1.2	Precipitação do suporte + impregnação úmida do Ni	58
4.2.1.3	Co-precipitação do catalisador	59
4.2.2	Caracterização	59
4.2.3	Ensaio catalítico	59
4.2.3.1	Análise dos produtos gasosos	60
4.2.3.2	Análise do efluente líquido	60
4.2.3.2.1	Glicerol não reagido	60
4.2.3.3	Análise do catalisador pós-reação	60
4.2.3.3.1	Análise elementar	60
4.3	PARTE 3 – Efeito do teor de Ni no catalisador	61
4.3.1	Preparação dos catalisadores	61
4.3.1.1	Impregnação úmida simultânea	61
4.3.2	Caracterização	62
4.3.3	Ensaio catalítico	62
4.3.3.1	Análise dos produtos gasosos	62
4.3.3.2	Análise do efluente líquido	63
4.3.3.2.1	Glicerol não reagido	63
4.3.3.3	Análise do catalisador pós-reação	63
4.3.3.3.1	Análise elementar	63
4.4	PARTE 4 – Efeito da temperatura de reação	63
4.4.1	Ensaio catalítico	64
4.4.1.1	Análise dos produtos gasosos	64
4.4.1.2	Análise do efluente líquido	64
4.4.1.2.1	Glicerol não reagido	64
4.4.1.3	Análise do catalisador pós-reação	65
4.4.1.3.1	Análise elementar	65
4.5	PARTE 5 – Teste de estabilidade	65
4.5.1	Ensaio catalítico	65

4.5.1.1	Análise dos produtos gasosos	65
4.5.1.2	Análise do efluente líquido	66
4.5.1.2.1	Glicerol não reagido	66
4.5.1.3	Análise do catalisador pós-reação	66
4.5.1.3.1	Análise elementar	66
4.5.1.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	66
5	Resultados e Discussão	68
5.1	PARTE 1 – Efeito do teor de La_2O_3 no suporte	68
5.1.1	Caracterização	68
5.1.1.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	68
5.1.1.2	Fisissorção de nitrogênio	69
5.1.1.3	Difratometria de raios X	70
5.1.1.4	Redução a temperatura programada	72
5.1.1.5	Difração de raios X <i>in situ</i>	75
5.1.2	Ensaio catalítico	76
5.1.2.1	Difratometria de raios X pós reação	83
5.2	PARTE 2 – Efeito do método de preparação do catalisador	84
5.2.1	Caracterização	85
5.2.1.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	85
5.2.1.2	Fisissorção de nitrogênio	86
5.2.1.3	Difratometria de raios X	87
5.2.1.4	Redução a temperatura programada	88
5.2.2	Ensaio catalítico	91
5.3	PARTE 3 – Efeito do teor de Ni no catalisador	95
5.3.1	Caracterização	95
5.3.1.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	95
5.3.1.2	Fisissorção de nitrogênio	96
5.3.1.3	Difratometria de raios X	97
5.3.1.4	Redução a temperatura programada	97
5.3.2	Ensaio catalítico	100
5.4	PARTE 4 – Efeito da temperatura de reação	103
5.4.1	Ensaio catalítico	103
5.5	PARTE 5 – Teste de estabilidade	108
5.5.1	Ensaio catalítico	108

5.5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura pós reação	110
6 Conclusão	112
Referências Bibliográficas	114

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX, o petróleo tem sido a principal fonte de energia global. Contudo, em razão da grande volatilidade dos preços desse combustível e da instabilidade política que prevalece nas regiões detentoras de grandes reservas mundiais, a procura por fontes alternativas de energia tem se tornado cada vez mais relevante. A perspectiva da diminuição das reservas de petróleo e gás natural nas próximas décadas também tem resultado no aumento das buscas por novas formas de abastecimento energético. (BARBOSA et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2011)

A crescente demanda por combustíveis renováveis como alternativa aos combustíveis fósseis e a maior preocupação internacional com o aquecimento global evidenciam os benefícios dos biocombustíveis.

A maior vantagem dos biocombustíveis em relação aos combustíveis fósseis é que eles causam um impacto muito menor ao meio ambiente, além de serem considerados fontes renováveis e economicamente viáveis.

O biodiesel é um biocombustível derivado de óleos vegetais como girassol, mamona, soja, babaçu e demais oleaginosas, ou de gorduras animais. É utilizado em motores a diesel, em qualquer concentração de mistura com o diesel mineral. (biodieselbr.com)

Como combustível, o biodiesel possui características vantajosas em relação aos combustíveis derivados do petróleo, podendo ser citada a condição de ser virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas, de hidrocarbonetos, de CO e de CO₂; caráter não tóxico e biodegradável; além de ser proveniente de fontes renováveis. (BARBOSA et al., 2008)

A principal rota de obtenção do biodiesel é a reação de transesterificação (Reação 1) de óleos vegetais com alcoóis (metanol e etanol), usando catálise básica.

Do ponto de vista químico, o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é um triglicerídeo, ou seja, um triéster derivado do glicerol. Sob ação de um catalisador básico e na presença de metanol ou etanol, o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e liberando uma molécula de glicerol (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura do glicerol.

Fonte: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition, Internet Version 2012; Editor-in-Chief: W.M. "Mickey" Haynes - Scientist Emeritus, National Institute of Standards and Technology.

No Brasil, em 2004, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel que prevê a adição deste biocombustível ao diesel fóssil. O diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, em 2008, 3% de biodiesel em sua composição (B3). Era previsto para 2013 um aumento desse percentual para 5% (B5), mas, com os avanços tecnológicos e com o apoio do Governo Federal, essa meta já foi alcançada em 2010. (anp.gov.br; biodieselbr.com; DECRETO-LEI n.º 62/2006 do Ministério da Economia e da Inovação)

Se por um lado, estas ações colocam nosso país na vanguarda do uso de combustíveis alternativos no planeta, elas também reforçam a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para os subprodutos de produção do biodiesel, como o glicerol. Para cada 90m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10m³ de glicerol. Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 100 mil toneladas de glicerol por ano com a entrada do B3 em 2008 e cerca de 250 mil toneladas a cada ano, com a introdução do B5. Estes valores são muito superiores ao consumo e produção nacional, estimados em cerca de 30 mil toneladas anuais. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerol, buscando aplicações

de larga escala e agregando valor a cadeia produtiva. (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009)

Atualmente, o glicerol (também conhecido como glicerina ou 1,2,3-propanotriol) possui ampla aplicação industrial (Figura 2), com destaque na fabricação de resinas sintéticas, gomas de éster, remédios, cosméticos, pastas de dentes etc. (anp.gov.br; biodieselbr.com; ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007)

Uma nova e promissora possibilidade de utilização do glicerol seria a sua aplicação no processo de produção de hidrogênio (H_2) para células a combustível – uma das formas de conversão de energia química em energia elétrica para produzir a chamada energia “limpa” (SUN et al., 2004).

Figura 2 - Principais setores industriais de utilização do glicerol.

Fonte: MOTA, C.J.A.; DA SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

O H_2 tem a mais alta energia por unidade de massa se comparado com qualquer outro combustível. Especificamente a quantidade de energia liberada durante a reação do H_2 é cerca de 2,5 vezes o poder de combustão de um hidrocarboneto (gasolina, gásóleo, metano, propano, etc). Assim, para satisfazer um

consumo energético, a massa de H_2 necessária é aproximadamente apenas um terço da massa necessária de um hidrocarboneto. (SANTOS; SANTOS, 2005)

A célula a combustível é uma tecnologia que utiliza a combinação química entre os gases oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2) para gerar energia elétrica, energia térmica (calor) e água. Existem pelo menos seis tecnologias de células a combustível para combinar H_2 e O_2 , mas elas têm basicamente o mesmo princípio de funcionamento. Resumidamente, de um lado da célula entra o H_2 e do outro entra o O_2 . No meio, entre os eletrodos, existem o eletrólito e o catalisador, que são a lógica de todo o funcionamento da célula a combustível. O H_2 é fornecido ao catalisador e este quebra a molécula em um íon positivo e um elétron. O elétron circula por um circuito externo e o íon positivo (próton) atravessa uma membrana, recombinando com o elétron e mais a molécula de O_2 , formando água e gerando corrente elétrica (Figura 3) (portalh2.com.br).

Figura 3 – Processo de transformação de uma célula a combustível.

Fonte: PORTAL H2 – A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível.
Disponível em: <<http://www.portalh2.com.br>>. Acesso em: 27 jan. 2012.

As células a combustível possuem alta eficiência (25% a mais que os motores a combustão interna) e ausência de poluentes quando se utiliza o H_2 puro como combustível (portalh2.com.br).

Devido a sua eficiência e flexibilidade energética, a energia elétrica gerada por uma célula a combustível pode ser aplicada em fontes móveis, como veículos

automotivos, e em fontes estacionárias, como indústrias e residências (FIERRO et al., 2005).

Os principais processos para produção de H_2 incluem as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos e alcoóis. Entre os hidrocarbonetos encontra-se o metano (CH_4) - principal componente do gás natural, e responsável pela maior parte do H_2 produzido atualmente - e a nafta - subproduto do refino do petróleo. Já entre os alcoóis pode-se citar o metanol e o etanol, que já foram bastante estudados, além do glicerol que aparece como atrativo reagente no processo de reforma a vapor, considerando sua baixa toxicidade e alta produção de H_2 (Reação 2).

A Figura 4 mostra um levantamento bibliográfico (exclusivamente científico) feito em janeiro de 2012 para as reações de reforma a vapor de metanol ('methanol', 'steam reforming'), de etanol ('ethanol', 'steam reforming') e de glicerol ('glycerol', 'steam reforming').

Figura 4 - Levantamento bibliográfico para reação de reforma a vapor de metanol, etanol e glicerol (Janeiro de 2012).

Fonte: Portal.periodicos.CAPES. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 28 jan. 2012.

Nota-se que as reações de reforma a vapor do metanol e do etanol já foram bastante estudadas nos últimos anos. Já a reação de reforma a vapor de glicerol (Reação 2) ainda é pouco estudada, mas pode ser apresentada também como uma alternativa energética, visto que existe a necessidade de se encontrar um destino para o glicerol excedente que é produzido como subproduto no processo de obtenção do biodiesel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Catálise

Segundo a IUPAC (iupac.org) *catálise* se define como sendo “o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho a estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo.”

A introdução de um catalisador num sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que leva a um conseqüente aumento de velocidade. Uma vez que o estado inicial e o estado final da reação são os mesmos, a posição de equilíbrio do processo não é alterada pelo catalisador, este se limita a aumentar a velocidade de aproximação ao equilíbrio, acelerando igualmente a reação direta e a reação inversa (Figura 5). (AVERY, 1982)

Figura 5 - Equilíbrio químico e a influência do catalisador (linha tracejada).

Fonte: Dia a Dia Educação - Portal Educacional do Estado do Paraná. Secretaria da Educação, Governo do Estado do Paraná. Disponível em: <<http://www.diaadia.pr.gov.br>>. Acesso em: 29 jan. 2012.

Em geral, a partir dos mesmos reagentes haverá diversas reações termodinamicamente possíveis e diferentes catalisadores podem originar produtos diferentes. Para cada caso, o catalisador favorece uma entre as várias reações possíveis, promovendo ou não o processo desejado. Esta propriedade do catalisador designa-se *seletividade*. Já a *atividade* de um catalisador seria uma medida do seu efeito sobre a velocidade de uma dada reação. (DROGUETT, 1983)

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise diz-se *homogênea*. Já quando o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes, a catálise é *heterogênea*. Neste caso a reação química ocorre na interface entre as fases, e a sua velocidade será, em princípio, proporcional a área respectiva da superfície (a velocidade depende da concentração dos reagentes em contato com a superfície) (AVERY, 1982).

Os catalisadores são muito importantes na indústria química, onde seu uso pode aumentar a eficiência de um processo químico e, na maioria das vezes, fazer diminuir o custo total para o fabricante.

A preparação e a caracterização de novos catalisadores heterogêneos são de muito interesse para o desenvolvimento de processos químicos de atrativo econômico e ecológico à indústria química (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

A maioria dos catalisadores industriais é um sólido de elevada área superficial em que um componente ativo (metal) é distribuído na forma de partículas muito pequenas. A preparação de catalisadores com tamanho de partículas e poros controlado é sempre um objetivo de estudiosos da área. O desempenho de um catalisador heterogêneo é uma função direta de sua natureza química e/ou de sua estrutura. Uma boa e homogênea distribuição do metal no suporte é um fator importante que contribui para a atividade do catalisador. A interação que o metal tem com o suporte é também um papel importante na atividade catalítica de óxidos metálicos suportados – quanto mais forte é a interação do metal com o seu suporte, mais elevada é a temperatura de redução da espécie. A atividade catalítica de um catalisador varia em função do processo de sua síntese e das condições reacionais utilizadas (KIRUMAKKI et al., 2006).

2.2 Reação de reforma a vapor de glicerol

A reação de reforma a vapor utiliza energia para decompor o combustível em H_2 e CO_2 . A reação global de produção de H_2 a partir da reforma a vapor de glicerol – $C_3H_5(OH)_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 3CO_2 + 7H_2$ (Reação 2) – pode produzir até 7 mol de H_2 por mol de glicerol.

De acordo com Farrauto et al. (2003), outros subprodutos – como monóxido de carbono (CO), CH_4 , eteno (C_2H_4), entre outros – podem ser formados durante a reação e isso varia de acordo com as condições reacionais – como temperatura, pressão, tipo de catalisador e razão água/álcool.

Segundo Lamy et al. (2002) e Scott, Taama e Argyropoulos (1999) a maioria desses subprodutos pode ser considerada inerte, quando o H_2 produzido dentre eles for aplicado posteriormente em células a combustível, com exceção do CO, que mesmo presente em baixa concentração pode bloquear a superfície do eletrocatalisador presente na célula a combustível, fazendo com que haja a perda da atividade eletrocatalítica e a diminuição do desempenho da célula.

Farrauto et al. (2003), Ghenciu (2002) e, Wendt, Linardi e Aricó (2002) mostram que a quantidade de CO proveniente da reação de reforma pode ser reduzida pela reação de deslocamento gás-água (reação 'shift' – Reação 3) e assim o CO pode ser aproveitado para a produção de uma quantidade adicional de H_2 .

Porém, nem todo CO é convertido, cerca de 1% deste efluente reacional acaba permanecendo no meio. Desta maneira, é importante selecionar materiais catalíticos que sejam altamente eficientes na conversão dos alcoóis nos produtos H_2 e CO_2 e que auxiliem também na conversão de CO a CO_2 .

Dentre os trabalhos publicados sobre a reação de reforma a vapor de glicerol destaca-se o realizado por Iriondo et al. (2009) que estudaram o efeito da adição de La_2O_3 em Al_2O_3 em catalisadores monometálicos (Ni e Pt) e bimetálicos (Ni-Pt) para a reforma a vapor de glicerol. Foi verificada uma maior estabilidade catalítica nas reações de conversão de compostos oxigenados em H_2 e CO_2 para os catalisadores onde o suporte foi modificado com La_2O_3 .

Segundo os estudos realizados por Adhikari, Fernando e Haryanto (2007) a conversão catalítica do glicerol a H_2 , CO_2 e CO envolve a clivagem preferencial das ligações C-C em oposição à quebra das ligações C-O. De acordo com os autores, a produção de H_2 depende de diferentes variáveis do processo, tais como pressão do sistema, temperatura e razão dos reagentes. Neste mesmo estudo foi observado também que a conversão do glicerol aumentou com o aumento da temperatura, sendo alcançado um máximo em $900^\circ C$ para todos os catalisadores testados (Ni, Pd, Ir, Rh, Pt e Ru suportados em Al_2O_3).

Trabalhos realizados por Swami e Abraham (2006) estudaram a reforma a vapor e autotérmica do glicerol para produção de H_2 sobre catalisadores de Cu, Ni e Pd. Os autores observaram que CO foi o produto majoritário a baixas temperaturas. A $700^\circ C$, as composições de CO e CO_2 são equivalentes. Em todas as temperaturas foi observada a formação de cerca de 10% de CH_4 no efluente gasoso. O aumento da temperatura ou a adição de oxigênio levou a um aumento na produção de H_2 e ao aumento na conversão de glicerol.

Shabaker, Huber e Dumesic (2004) estudaram catalisadores de Ni modificados com Sn com razão atômica Sn/Ni de 0,075 para a produção de H_2 a partir da reação de reforma de derivados da biomassa (glicerol e etilenoglicol) em temperatura próxima a $770^\circ C$. Esse catalisador diminuiu significativamente a formação de CH_4 sem inibir a formação de H_2 , pois atua na quebra da ligação C-C e evita a quebra da ligação C-O, o que levaria a formação de alcanos. Os resultados obtidos pelos catalisadores de Ni e Sn foram comparados com os obtidos com catalisadores de Pt/ Al_2O_3 e verificou-se uma maior seletividade em H_2 e menor formação de alcanos nos catalisadores com Ni e Sn.

Zhang et al. (2007) estudaram a produção de H_2 a partir da reação de reforma a vapor de etanol e glicerol sobre catalisadores de Ir, Co e Ni suportados em CeO_2 . Analisou-se a atividade dos metais frente à reação além do mecanismo de reação nas temperaturas de $260^\circ C$ a $600^\circ C$. O catalisador Ir/ CeO_2 apresentou-se mais seletivo para a produção de H_2 , sendo esse melhor desempenho atribuído a maior interação entre partículas de Ir e de CeO_2 , além do efeito das propriedades redox do suporte CeO_2 . Na reação de reforma a vapor do glicerol, foi verificado que a decomposição de glicerol e a formação de CH_4 são altamente favorecidas durante o processo. Novamente, o catalisador Ir/ CeO_2 se mostrou mais seletivo em H_2 e apresentou total conversão de glicerol a partir de $400^\circ C$.

Dauenhauer, Salge e Schmidt (2006) relataram a reforma a vapor autotérmica de metanol, etilenoglicol e glicerol para a produção de H_2 , utilizando catalisadores de Pt e Rh dispersos em Al_2O_3 e CeO_2 . Os autores obtiveram 100% de conversão e 79% de seletividade para formação de H_2 a partir do glicerol, com diminuição da seletividade para a produção de CO conforme se aumentou a adição de água na reação.

Menezes et al. (2007) estudaram a reação de reforma de glicerol sobre catalisadores de Pt suportados em CeO_2 , MgO e ZrO_2 e observaram alta formação de H_2 e baixa formação de CO. O catalisador Pt/ ZrO_2 se mostrou mais ativo, porém o catalisador mais seletivo para H_2 foi Pt/MgO. Os autores observaram que a maior basicidade do suporte levou à maior seletividade em H_2 . Tal fato pode estar relacionado à contribuição do suporte na quebra da ligação C-H das moléculas do glicerol, pela interação com os ânions de oxigênio superficiais.

Slinn et al. (2008) estudaram a viabilidade da reação de reforma a vapor de glicerol utilizando catalisador de platina em alumina. Para efeito de comparação foram estudados o glicerol puro e o glicerol obtido a partir da produção de biodiesel. Os resultados obtidos mostraram que em altas temperaturas, acima de $700^\circ C$, a conversão foi de aproximadamente 100% com seletividade de 70% para H_2 . Além desse fato, foi verificada também uma mínima degradação do catalisador durante testes de vários dias com baixa deposição de carbono.

Para obtenção de H_2 via reforma a vapor de glicerol, Buffoni et al. (2009) estudaram catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 comercial e Al_2O_3 modificada pela adição de ZrO_2 e CeO_2 . Os resultados mostraram o efeito do suporte sobre a estabilidade dos catalisadores frente à reação realizada em temperaturas que variavam de $450^\circ C$ a $600^\circ C$. O sistema mais estável foi o Ni/ $CeO_2/\alpha-Al_2O_3$. E isso foi explicado pelos autores devido ao efeito do Ce na inibição de reações de desidratação secundária formando hidrocarbonetos insaturados que são precursores de carbono, que por sua vez, desativam rapidamente o catalisador.

A reforma a vapor do glicerol foi estudada por Chiodo et al. (2010) utilizando catalisadores de Rh e Ni suportados. Os resultados obtidos revelaram que o glicerol é submetido aos fenômenos de pirólise e drasticamente se decompõe antes de atingir a superfície do catalisador quando a temperatura utilizada é superior a $450^\circ C$. Independente do catalisador utilizado a reação é afetada pela formação de carbono promovida principalmente pela grande presença de olefinas formadas pela

decomposição térmica do glicerol. Mesmo que a formação de H_2 seja favorecida termodinamicamente a temperaturas altas, os resultados obtidos pelos autores mostram que é conveniente operar em temperatura não superior a $650^{\circ}C$, uma vez que em temperaturas mais elevadas a reação promove a formação de carbono encapsulado que reflete negativamente na estabilidade do catalisador.

A reforma do glicerol para a produção de H_2 foi avaliada experimentalmente por Dou et al. (2009). Os experimentos foram realizados em um intervalo de temperatura de $400^{\circ}C$ a $700^{\circ}C$. Os resultados mostraram que a produção de H_2 é muito maior com o aumento da temperatura a que a formação de CH_4 torna-se insignificante acima de $500^{\circ}C$. Os autores sugerem que a temperatura ideal seria a de $500^{\circ}C$ para a reforma a vapor do glicerol. O catalisador utilizado nesse trabalho foi $Ni-Al_2O_3$ comercial fabricado pela Johnson Matthey, que continha aproximadamente 18% em massa de NiO .

Os efeitos da temperatura (600-1000K), pressão (1-4bar), razão água:glicerol (3:1-12:1), porcentagem de adsorção de CO_2 (0-99%) e a razão molar do gás de arraste (N_2) na alimentação dos reagentes (1:1-5:1) frente a reação de reforma a vapor do glicerol e a formação do carbono ao longo da reação foram examinados termodinamicamente por Chen et al. (2009). Os autores verificaram que os principais produtos gasosos formados pela reforma a vapor do glicerol foram H_2 , CH_4 , CO e CO_2 nas condições trabalhadas. Foi verificado também que o uso de um adsorvente de CO_2 aumentou a conversão de glicerol, favorecendo a formação de H_2 . O número máximo de mol de H_2 produzido por mol de glicerol aumentou de 6 para 7 com a retirada do CO_2 por adsorção. Assim, a formação de H_2 aumentou de 66,4% para 100% com a adsorção do CO_2 . Neste trabalho, os autores sugerem que as condições mais favoráveis para a reforma a vapor de glicerol seja a temperatura de 800-850K, pressão de 1bar e razão molar água:glicerol de 9:1. Os autores afirmam que uma diminuição na formação de carbono é possível com uma alta razão água:glicerol na alimentação e que a adsorção de CO_2 impede a formação de carbono em temperaturas abaixo de 900K.

Um estudo comparativo entre a teoria termodinâmica (CHEN et al., 2009) e análises experimentais em escala piloto da reação de reforma a vapor do glicerol foi conduzida por Chen et al. (2011). Os autores concluíram que os dados obtidos experimentalmente concordam razoavelmente com os dados termodinâmicos para todos os parâmetros analisados no estudo. Porém, os autores observaram que a

produção de H_2 é ligeiramente menor experimentalmente do que o previsto pela análise termodinâmica, e a razão disso seria na conversão incompleta do glicerol. Os autores observaram também que a relação molar água/glicerol ideal é a de 9/1, e que a conversão de glicerol depende claramente dessa razão. Os autores sugerem que o melhor seria obter mais dados experimentais para que se possa chegar numa conclusão confiável.

Pompeo, Santori e Nichio (2010) estudaram catalisadores de Pt e Ni preparados sobre SiO_2 frente a reação de reforma a vapor do glicerol em temperaturas abaixo de $450^\circ C$. A análise dos produtos líquidos nos ensaios catalíticos permitiu identificar intermediários da reação e propor um esquema de reação (Figura 6) envolvendo etapas sucessivas de desidrogenação e ruptura da ligação C-C por dois caminhos diferentes, levando por fim, às emissões de CO e H_2 . Os sistemas baseados em Pt apresentaram uma maior atividade e estabilidade do que os sistemas baseados em Ni. No entanto, o Ni apresentou uma maior seletividade em H_2 e CO_2 , mesmo com uma baixa conversão do glicerol.

Figura 6 - Esquema de reação proposto de acordo com os intermediários identificados.

Fonte: POMPEO, F.; SANTORI, G.; NICHIO, N. N. Vaporeformación de glicerol. Estudio de catalizadores de Pt y Ni soportados sobre SiO_2 . In: XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Chile. Anais em CD-ROM.

A reação de reforma a vapor de glicerol foi avaliada cataliticamente a temperaturas entre $600^\circ C$ e $700^\circ C$, a pressão atmosférica, relação molar

água:glicerol de 16:1, WHSV de 3,4-10,1h⁻¹ por Sánchez e Comelli (2010). Os autores utilizaram, neste trabalho, catalisadores de Ni suportado em alumina com diferentes teores mássicos do metal. Em 4h de operação a conversão do glicerol foi de 97,1% a 600°C e aumentou para 99,7% a 700°C; e a maior seletividade em H₂ (99,7%) foi obtida a 650°C, sendo que a reação se manteve mais estável a 700°C. Os autores observaram que o volume de efluente líquido coletado ao final da reação foi maior a 600°C, e houve um decréscimo ao aumentar a temperatura. Com o aumento da temperatura também houve um aumento na formação do co-produto CH₄, que foi de 76% a 600°C para 97% a 700°C, o segundo co-produto com maior formação foi o eteno.

Dieuzeide, Romero e Amadeo (2010) estudaram a reação de reforma a vapor de glicerol utilizando um sistema Ni-Mg-Al como catalisador. Os experimentos foram realizados a pressão atmosférica, tempo de contato de 0,78-9,29g_{cat}h.mol_{glicerol}⁻¹ e temperaturas entre 400°C e 700°C. A conversão de glicerol em produtos gasosos alcançou os 70% a 400°C e foi de aproximadamente 100% a 700°C. Por sua vez, em altos tempos de contato a 600°C, o rendimento de H₂ chegou a 94,7%. A distribuição dos produtos foi analisada e os autores chegaram a conclusão de que, com o catalisador utilizado, a reação de reforma a vapor do glicerol se dá mediante as reações de decomposição do glicerol (Reação 4), reação 'shift' (Reação 3) e reação de metanação (Reação 5).

Catalisadores de Ni suportado em CeO₂ foram estudados na reação de reforma a vapor de glicerol por Manfro et al. (2011). A reação foi realizada em batelada com uma solução aquosa de 1% e 10% em massa de glicerol, a 523K e 543K. Os autores observaram que uma conversão de glicerol máxima de 30% foi alcançada a 543K, com a solução contendo 1% de glicerol. Na fase gasosa, a fração molar de H₂ foi sempre maior que 0,7 e a formação de CH₄ foi muito baixa (< 1%). O aumento na concentração de glicerol na solução aquosa diminuiu a conversão deste e, consequentemente, diminuiu também a formação de H₂.

2.3 Catalisadores baseados em Ni

A literatura reporta que catalisadores que levam metais nobres em sua composição possuem propriedades excelentes em várias reações (KIRUMAKKI et al., 2006). Porém, estes catalisadores são caros e suscetíveis a desativação por venenos, como o enxofre dos compostos orgânicos. Assim, existe a necessidade de se desenvolver catalisadores que apresentem preços razoáveis e sejam ativos para o maior número possível de reações.

Os catalisadores de Ni suportados em diferentes matrizes têm mostrado atividade e seletividade apropriadas para a produção de H_2 por reforma a vapor de alcoóis (COMAS et al., 2004; MAIA et al., 2007; MARIÑO et al., 1998; VELU et al., 2002). Apesar de muitos metais se mostrarem ativos para esse processo, o Ni parece ser o principal ingrediente ativo para a reforma a vapor de alcoóis. Assim, devido ao seu custo baixo e alta atividade, sistemas Ni-suporte são uma boa alternativa para substituir os metais nobres.

Bradford e Vannice (1996) afirmam que, industrialmente, o metal de escolha para catalisadores vem sendo o Ni, devido a sua alta disponibilidade e menor custo em comparação com outros metais mais nobres. No entanto, sob diferentes condições, diversos estudos mostram que o Ni é muito suscetível a formação de carbono se comparado ao uso de metais nobres.

Carrero, Calles e Vizcaíno (2007) que estudaram sistemas de Cu/Ni suportados, afirmam ter escolhido o Ni como um dos metais ativos para seus catalisadores devido a sua boa atividade nos processos de reforma a vapor. Porém, foi mostrado que o Ni desativa rapidamente por causa da formação de carbono. Alguns estudos sugerem que o desempenho de catalisadores de Ni poderia ser melhorado utilizando materiais adequados como suporte. Dado que os cristais de Ni sofrem rápida sinterização acima de $600^{\circ}C$ e que a atividade catalítica depende da fase ativa do catalisador e da área de superfície, o processo de sinterização pode ser parcialmente evitado pela utilização de um sistema adequado como suporte.

Pesquisadores sugerem que catalisadores contendo Ni favorecem a quebra da ligação C-C dos alcoóis formando CH_4 , CO e H_2 (MARIÑO et al., 2003; GALVITA et al., 2001), e que com o aumento no teor metálico no catalisador, é esperado que essa propriedade se mostre mais eficiente.

Chen et al. (2010) defendem que a grande utilização do Ni como metal ativo em catalisadores é, com certeza, devido à sua excelente propriedade de clivagem da ligação C-C e seu baixo custo. No entanto, os autores afirmam que esses catalisadores são também altamente ativos frente à deposição de carbono. Para evitar a formação de carbono, os autores sugerem que cristalitos de Ni em tamanho reduzido sejam altamente desejados. Eles relatam que o tamanho das partículas metálicas de Ni é um fator chave para a formação de carbono.

Catalisadores de níquel suportado em alumina modificada foram estudados por Ochoa et al. (2010). Os catalisadores foram preparados pelo método da autocombustão e foram aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol. Os autores observaram que na fase gasosa foram produzidos H_2 , CH_4 , CO_2 e CO . Neste estudo, os autores analisaram o efeito da porcentagem de Ni, La, Ce e Pr na composição final do catalisador. O catalisador com 20% de Ni e 5% de cério apresentou a maior seletividade em H_2 e favoreceu uma maior proporção de formação de produtos gasosos. Os autores concluíram que a concentração de Ni no catalisador afeta a seletividade em H_2 na reação de reforma a vapor de glicerol. Além disso, no geral, os autores observaram que a adição de La, Ce e Pr favorece a conversão de glicerol em produtos gasosos e evita o envenenamento do catalisador ao longo da reação.

O comportamento catalítico de um óxido misto de lantânio-zircônio com Ni, Co, Rh-Ni e Rh-Co como fase ativa foi estudado por Bespalko, Roger e Bussi (2010). Os óxidos mistos costumam ser eficientes precursores dos catalisadores utilizados para obtenção de H_2 a partir da conversão de etanol, e o Ni é o metal mais utilizado como fase ativa por ser o mais seletivo em H_2 . Foi observado no trabalho, que a adição de Rh nos sistemas favoreceu a redutibilidade dos catalisadores em uma temperatura mais baixa de redução. A maior produção de H_2 para os catalisadores baseados em Ni pode ser devido ao favorecimento da reação de reforma do etanol e da menor formação de CH_4 pela reação de metanação (Reação 5), visto que para os catalisadores de Co ocorreu uma maior formação de CH_4 .

Echegoyen et al. (2007) estudaram os sistemas Ni-Mg e Ni-Cu-Mg como catalisadores na decomposição catalítica do CH_4 como rota de produção de H_2 . Os catalisadores foram preparados por co-precipitação, impregnação e fusão; e caracterizados por ICP, EDX, DRX e Raman. Os autores observaram que para todos os catalisadores a decomposição do CH_4 se manteve elevada e constante ao longo

das 8h de reação. Os melhores resultados foram obtidos para o catalisador Ni-Cu-Mg preparado pelo método da fusão, onde a produção de H_2 atingiu a marca dos 80% em volume. Os autores observaram que para os catalisadores Ni-Mg, o desempenho na reação depende do tamanho do cristalito, de modo que quanto maior o cristalito menor é o rendimento em H_2 . Já para os catalisadores Ni-Cu-Mg essa influência não foi observada. Foi observado que para todos os catalisadores estudados houve a formação de carbono filamentosos de alguns micrômetros de comprimento com um diâmetro da fibra altamente dependente da presença de Cu: Os catalisadores Ni-Mg promoveram a formação de fibras com um diâmetro homogêneo em torno de 30nm, enquanto que os catalisadores Ni-Cu-Mg levaram a formação de fibras de diâmetro não-homogêneo e maior.

Catalisadores Ni- Al_2O_3 foram estudados por Li, Hu e Hill (2006). Os métodos de preparação utilizados foram o da co-precipitação, impregnação do Ni sobre Al_2O_3 preparada pelo método sol-gel e impregnação do Ni sobre $\gamma-Al_2O_3$ comercial. Os catalisadores foram caracterizados por fisissorção de N_2 , quimissorção de H_2 , RTP, DRX, SEM e TEM. Os autores observaram que as espécies de Ni encontradas nos catalisadores, o tamanho do cristalito de Ni e a redutibilidade do Ni dependem do método de preparação utilizado. Os catalisadores Ni-Al co-precipitado e Ni/ Al_2O_3 sol-gel apresentaram somente a espécie $NiAl_2O_4$ em suas caracterizações, enquanto o catalisador Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ comercial; além dessa espécie apresentou também o NiO. Os resultados sugerem que a formação da fase $NiAl_2O_4$ espinélio durante a preparação do catalisador beneficia uma alta dispersão do Ni nas amostras reduzidas. Os autores concluíram que o catalisador Ni/ Al_2O_3 sol-gel foi o mais estável em testes de temperaturas de até 1000°C.

Nichele et al. (2012) estudaram a atividade de catalisadores de Ni suportado em TiO_2 , SBA-15 e ZrO_2 na reforma a vapor de glicerol a 500°C e a 650°C por 20h. Neste trabalho, os autores avaliaram o efeito do suporte sobre o desempenho catalítico do Ni, e chegou-se a conclusão de que o suporte influencia muito a atividade do metal utilizado como fase ativa. Baseado nos resultados experimentais foi evidenciado que a natureza do suporte afeta sobretudo a estabilidade da fase ativa. Em particular, a forte interação entre a fase metálica e o suporte assegura a atividade, estabilidade e seletividade do catalisador nas reações de reforma a vapor de glicerol. O ZrO_2 provou ser o melhor suporte para o Ni, porque possui todas as

características necessárias: área superficial elevada, estabilidade nas condições de reação utilizadas no trabalho e interações fortes com a fase metálica.

2.4 Catalisadores suportados em La_2O_3 e em SiO_2

Dentre os suportes utilizados em reações de reforma pode-se destacar o SiO_2 devido a sua propriedade de baixa acidez (CHEN et al., 2008). Recentemente Carrero, Calles e Vizcaíno (2007) estudaram catalisadores de Ni utilizando peneiras moleculares de sílica (SBA-15) como suporte, estes catalisadores exibiram um melhor desempenho catalítico na reforma a vapor de etanol a 600°C , mesmo a sílica sendo considerada inerte frente a essa reação (RIVERA et al., 2005).

O La_2O_3 apresenta a capacidade de evitar a sinterização da fase metálica evitando a desativação do catalisador (IRIONDO et al., 2009). Como foi mostrado por Fatsikostas e Verykios (2002), Ni disperso em La_2O_3 oferece um bom catalisador para a reforma a vapor de álcool, pois não é apenas ativo e seletivo para a produção de H_2 , mas também se mostrou estável com o tempo, mesmo sob condições que favorecem a formação e deposição de carbono.

Gao, Hou e Guo (2008) estudaram catalisadores de Ni suportado em SiO_2 comercial modificada com La_2O_3 para a reforma autotérmica de CH_4 . As análises de DRX e RTP mostraram que os catalisadores com os suportes modificados apresentaram uma maior área superficial, uma maior interação do Ni com o suporte e uma maior dispersão do Ni. Os catalisadores $\text{Ni}/x\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($x = 10, 15, 30\%$) apresentaram uma maior atividade e uma maior estabilidade durante as reações.

Cui et al. (2007) estudaram o efeito da adição de La_2O_3 em catalisadores de Ni suportado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e chegaram a conclusão de que ao adicionar La_2O_3 no suporte há uma diminuição no tamanho de cristalito de Ni, sugerindo assim uma maior dispersão do metal na superfície do suporte. Os autores observaram que quanto maior o teor de La_2O_3 no suporte, menor é o cristalito de Ni, ou seja, mais disperso o metal está na superfície do suporte.

Xu et al. (2001) estudaram catalisadores de Ni em diferentes suportes, e mostraram que o suporte pode influenciar muito na redutibilidade do metal. Sendo

que, os catalisadores em que os suportes interagem fracamente com o Ni apresentam uma menor estabilidade do que os que levam suportes que interagem mais fortemente com o metal. Estes últimos apresentam uma maior estabilidade, sendo dificultada então a sua desativação por formação de carbono ao longo da reação, por exemplo. Os autores sugerem que as espécies de Ni mais interagidas com o suporte permanecem altamente dispersas, devido a sua baixa mobilidade, apresentando uma ‘vida longa’ e uma alta estabilidade. Neste trabalho os autores mostram que La_2O_3 é um bom aditivo para catalisadores de Ni suportado, pois aumenta a interação do metal com o suporte.

Estudos feitos por Liu e Au (2003) mostraram que catalisadores que apresentam espécies de La_2NiO_4 apresentam uma menor deposição de carbono ao longo da reação do que catalisadores que apresentam o Ni pouco interagido com o La_2O_3 . Os autores sugerem que isso estaria relacionado com a maior dispersão do Ni, que dificulta a deposição de carbono no catalisador, o que levaria a uma desativação.

GUO et al., 2007 e SLAGTERN et al., 1997, sugerem que a baixa deposição de C em catalisadores que levam La_2O_3 no suporte pode ser explicada pelo fato de que, parte do CO_2 formado durante a reação adsorve no La_2O_3 formando um carbonato (Reação 6), esse carbonato é preferencialmente formado em catalisadores que possuem a espécie La_2NiO_4 . As espécies de C formadas nos sítios de Ni podem, então, ser removidas pelas espécies de oxigênio originário do carbonato, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Reação 7).

3 OBJETIVOS

Dessa maneira, tendo em vista a necessidade de se encontrar rotas alternativas para a geração de energia e conhecendo as vantagens obtidas pelo uso do H_2 , assim como a necessidade de se encontrar novas aplicações para o excesso de glicerol que há no mercado; juntamente com a propriedade do Ni de clivar ligações C-C, a baixa acidez e alta área superficial do SiO_2 e a propriedade do La_2O_3 de evitar a sinterização do metal e remover o C dos sítios ativos do catalisador; o objetivo deste trabalho foi preparar, caracterizar e estudar o desempenho de catalisadores de Ni suportado em La_2O_3 , SiO_2 e $La_2O_3-SiO_2$ na aplicação do processo de obtenção de H_2 a partir da reforma a vapor de glicerol.

4 PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho foi dividido em cinco partes, em cada parte os catalisadores foram avaliados frente a reação de reforma a vapor do glicerol levando em consideração diferentes variáveis no processo.

Na primeira parte, foram utilizados diferentes suportes para o níquel. Na segunda, diferentes métodos de preparação dos catalisadores foram avaliados. A terceira testou diferentes teores de níquel suportado. Na quarta, foram utilizadas diferentes temperaturas de reação e, finalmente, na quinta parte, o catalisador que apresentou o melhor desempenho ao longo do trabalho foi avaliado num teste de estabilidade de 20h.

4.1 PARTE 1 – Efeito do teor de La_2O_3 no suporte

4.1.1 Preparação dos catalisadores

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica etc) estão intimamente ligadas a sua composição e tecnologia de preparação.

De um modo geral, quando se quer preparar um catalisador deve-se fazer uma seleção entre os diversos materiais de base e depois escolher o método de preparação. A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias, cuja ordenação e condições operatórias diferem conforme o tipo de catalisador que se deseja. (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989)

O esquema geral de preparação dos catalisadores suportados compreende as seguintes etapas: preparação do suporte, ou uso de um suporte comercial; impregnação das espécies ativas; secagem; calcinação e ativação (etapa que precede o ensaio catalítico, realizada *in situ*).

4.1.1.1 Impregnação úmida sequencial

Para o suporte puro SiO_2 foi utilizado sílica comercial (Degussa – Aerosil 200), tratada a 600°C por 2h sob fluxo de ar sintético (AGA), visando a estabilização térmica e a remoção de água superficial. O suporte puro La_2O_3 foi obtido a partir da calcinação de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) a 600°C por 2h sob fluxo de ar sintético.

Os suportes mistos com teores mássicos de La_2O_3 de 10%, 30% e 50% sobre SiO_2 foram obtidos a partir da impregnação úmida de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em SiO_2 . O excesso de água foi removido por rota-evaporação a 70°C , seguido de secagem em estufa para eliminar a água utilizada como solvente, a 70°C por 12h. Os suportes mistos foram então obtidos pela calcinação a 600°C por 2h com rampa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} , sob fluxo de ar sintético – a calcinação sob ar decompõe o sal utilizado em óxido.

Os suportes preparados foram: 100% de SiO_2 , 10% de La_2O_3 em SiO_2 , 30% de La_2O_3 em SiO_2 , 50% de La_2O_3 em SiO_2 e 100% de La_2O_3 ; e nomeados: Si, 10LaSi, 30LaSi, 50LaSi e La.

Os catalisadores com 10% em massa de Ni foram obtidos pelo método da impregnação úmida de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) sobre os suportes já preparados, por rota-evaporação a 70°C por 3h. Os sólidos, após secagem em estufa a 70°C por 12h, sofreram calcinação a 600°C por 3h com rampa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} sob fluxo de ar sintético.

A calcinação é uma etapa muito importante na preparação do catalisador, pois as condições deste tratamento térmico (natureza da atmosfera, rampa de aquecimento, temperatura final) influenciam as propriedades do catalisador, como a área específica, e, indiretamente, a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador. Durante a calcinação podem ocorrer várias transformações: reações químicas de decomposição térmica dos precursores dos agentes ativos, com liberação de produtos voláteis que conferem porosidade ao catalisador; estabilização da estrutura cristalina e modificação da textura do catalisador por sinterização (processo físico que modifica o tamanho de partículas e, consequentemente, sua área específica). (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989)

As propriedades texturais do catalisador dependem das condições operatórias de calcinação, mas, também da natureza do precursor e da sua resistência a

sinterização. Quando se aumenta a temperatura de calcinação aumenta a quantidade de matéria volátil eliminada e, consequentemente, a porosidade e a área específica do catalisador. No entanto, a partir de uma determinada temperatura, que difere conforme o precursor inicia-se o processo de sinterização com diminuição da área específica. Dessa maneira, é importante selecionar adequadamente o precursor do agente ativo. O nitrato de níquel foi utilizado na preparação dos catalisadores, pois, com ele, atinge-se uma elevada área específica a uma temperatura não muito elevada, antes de se iniciar a sinterização, o que permite uma boa dispersão metálica. (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989)

Assim, os catalisadores obtidos foram: 10% de Ni em Si, 10% de Ni em 10LaSi, 10% de Ni em 30LaSi, 10% de Ni em 50LaSi e 10% de Ni em La; e nomeados: 10NiSi, 10Ni10LaSi, 10Ni30LaSi, 10Ni50LaSi e 10NiLa.

4.1.2 Caracterização

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989)

Nessa parte do projeto os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), Fisissorção de nitrogênio (método BET), Difractometria de raios X pelo método do pó (DRX), Redução a temperatura programada (RTP) e Difração de raios X *in situ*.

Por meio da caracterização dos catalisadores é possível identificar estruturas e morfologias presentes, podendo-se assim adquirir informações relevantes que possam ajudar na compreensão do fenômeno catalítico.

4.1.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Após a preparação de um catalisador é necessário conhecer a sua composição química, podendo-se utilizar os mais variados métodos, dentre eles a espectroscopia de energia dispersiva de raios X. Este método nos dá a composição média dos elementos no catalisador, mas não indica como essa composição varia da superfície exterior para o interior do catalisador.

Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) é uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios X que se baseia na investigação de uma amostra por meio de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

Quando os átomos da amostra são irradiados com fótons primários de raios X de alta energia, elétrons são ejetados na forma de fotoelétrons, criando nestes átomos lacunas em um ou mais orbitais, que convertem o átomo em íons instáveis.

Para restaurar a estabilidade do átomo, as lacunas dos orbitais internos são preenchidas com elétrons dos orbitais mais externos. Estas transições podem ser acompanhadas pela emissão de energia na forma de fóton de raios X secundário (resultante da interação dos fótons primários com a amostra), fenômeno conhecido como fluorescência.

A cada um dos orbitais correspondem diferentes níveis de energia, e a energia (E) do fóton emitido é determinada pela diferença de energia entre os orbitais inicial e final da transição. Esta energia é calculada pela relação

$$E = hc/\lambda \quad (\text{Equação 1})$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda característico de cada elemento, que é inversamente proporcional a energia. Além disso, a intensidade de emissão é proporcional a concentração do elemento na amostra.

No espectrômetro de raios X a amostra é irradiada pelo espectro contínuo do tubo de raios X e emite a radiação fluorescente com energias características dos elementos que a constituem. Um colimador dirige o feixe paralelo da radiação para o cristal analisador. No cristal, essa radiação é separada nos diferentes comprimentos de onda. Para diferentes ângulos, é detectado o correspondente comprimento de onda e medida a intensidade, ou número de pulsos por unidade de tempo. A intensidade de radiação (pulsos/segundo) de cada comprimento de onda é proporcional à quantidade do elemento na amostra.

O espectrômetro de raios X por energia dispersiva usa um detector especial único para detectar simultaneamente todo o espectro vindo da amostra, separando cada elemento pela sua energia. Os raios X emitidos pela amostra passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si, dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons X. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia. Esta carga elétrica é transformada num pulso por um transistor. O pulso de tensão de amplitude proporcional à energia do fóton é amplificado e transferido por um cabo até o processador de pulsos. Nele a amplitude é medida, transformada num número e mostrada na tela ou display. Cada pulso processado se corresponde com uma determinada energia X, o analisador cobre a faixa de análise, acumulando os pulsos de cada energia. Durante a contagem do espectro todos os elementos presentes da amostra vão sendo mostrados simultaneamente. (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006)

Para realização das análises foram feitas pastilhas dos catalisadores. A pastilha foi colada em fita adesiva de dupla face de carbono. As análises foram realizadas em um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeiss, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de berílio, Oxford, modelo 7060 e resolução 133eV.

4.1.2.2 Fisissorção de nitrogênio

Sendo a catálise heterogênea um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica de um catalisador é importante na interpretação de sua atividade

catalítica, pois a área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. (CARDOSO, 1987)

O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é o procedimento mais utilizado na determinação da área superficial específica de materiais sólidos a partir de uma isotérmica de equilíbrio de adsorção física de um vapor. A isotérmica de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, em temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. O procedimento envolve, basicamente, a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma monocamada adsorvida na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar a monocamada adsorvida pode ser calculado por meio do volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura. ((BRUNAUER; EMMETT ; TELLER, 1938; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989)

O método envolve a utilização da equação de BET (Equação 2):

$$1/\{V[(P_0/P)-1]\} = 1/(V_m.C) + [(C-1)/(V_m.C)].(P/P_0) \quad (\text{Equação 2})$$

no qual V é o volume do gás adsorvido a uma pressão relativa (P/P_0) e V_m é o volume do gás constituindo a monocamada. O termo C está relacionado com a energia de adsorção da primeira camada adsorvida e, conseqüentemente, este valor é uma indicação da amplitude das interações do adsorvente/adsorbato.

A equação de BET (Equação 2) solicita um gráfico linear de $1/\{V[(P_0/P)-1]\}$ vs P/P_0 , e o volume da monocamada do gás adsorvido, V_m , pode então ser obtido a partir da inclinação, s , e do intercepto, i , da reta graficada. Da Equação 2 tem-se

$$s = (C-1)/(V_m.C) \quad (\text{Equação 3})$$

$$i = 1/(V_m.C) \quad (\text{Equação 4})$$

e assim,

$$V_m = 1/(s + i) \quad (\text{Equação 5})$$

A segunda etapa da aplicação do método BET é o cálculo da área superficial do material. Isto requer um conhecimento da área transversal molecular A_{cs} , da molécula adsorbata. A área superficial total S_t da amostra pode ser expressa como

$$S_t = V_m \cdot N \cdot A_{cs} / M \quad (\text{Equação 6})$$

onde N é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas.mol⁻¹) e M é a massa molecular do adsorbato.

Assim, a área superficial S do sólido pode ser calculada desde a área superficial total S_t e o peso da amostra w , conforme a Equação 7.

$$S = S_t / w \quad (\text{Equação 7})$$

As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido (-196°C) com o equipamento Quantachrome NOVA 1000e. A amostra é colocada em um porta amostra onde é tratada a vácuo a temperatura de 190°C por 2h para degaseificação. Então, é transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato com o porta-amostra e a análise se inicia com a passagem do gás adsorbato N_2 (AGA) na amostra. As pressões são variadas e o fenômeno de adsorção ocorre.

4.1.2.3 Difratometria de raios X

Conhecida a composição química dos elementos dos catalisadores é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos. A identificação dos componentes e estruturas cristalinas pode ser determinada por meio da difração dos raios X produzidos quando uma amostra é irradiada.

As substâncias são formadas por átomos individuais; substâncias isomorfas são aquelas onde não existe ordenação espacial determinada e dá-se o nome de cristalinas àquelas em que há estrutura geométrica definida.

Cada material cristalino difrata os raios X em diferentes direções e intensidade, o que torna possível a identificação de sua estrutura cristalina. (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000)

Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não-espalhada penetra a segunda camada de átomos, onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada. O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe. As condições necessárias para a difração de raios X são: (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular. (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006)

Na difratometria de raios X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó fino e submetida a um feixe de raios X monocromático de comprimento de onda λ , um colimador dirige o feixe de raios X para a superfície da amostra. Se a amostra é cristalina ela é constituída por um grande número de cristalitos orientados randomicamente em relação ao feixe incidente. Assim todo conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexões e apresentará o ângulo de Bragg (2θ) correto para todas as possíveis orientações ao redor do feixe incidente. A radiação de cada ângulo do goniômetro atinge o detector, onde são produzidos pulsos proporcionais a energia de raios X incidentes.

A radiação refletida é registrada e o registro é conhecido como difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2θ). Nele, uma série de picos aparece, os quais constituem uma característica própria da substância estudada, podendo-se identificá-la. Para isso utiliza-se a Lei de Bragg (Equação 8):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{Equação 8})$$

onde, θ é o ângulo de incidência do feixe, λ o comprimento de onda da radiação, n é a ordem de refração e d a distância entre os planos inter-reticulares.

Deste modo, submetendo-se uma amostra cristalina a um feixe de raios X de determinado comprimento de onda e traçando um gráfico com a intensidade de radiação difratada em função do ângulo de incidência, obtém-se por meio dos

máximos de difração, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos. (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000)

Como os cristais que constituem os diferentes minerais apresentam diferentes distâncias interplanares, é possível identificar os principais minerais presentes comparando com dados de referência na literatura (JCPDS, 1994).

A técnica foi utilizada para identificação dos óxidos cristalinos formados nas amostras preparadas. As análises foram realizadas no equipamento Difrátômetro Rigaku Multiflex operando nas seguintes condições:

Potência: 40kV/40mA

Tubo de Cu: $\lambda.k.\alpha = 1,5418\text{\AA}$

Intervalo de varredura: 2θ de 10° a 80°

Velocidade de varredura: 2°min^{-1}

A partir dos difratogramas obtidos é possível calcular o tamanho do cristalito de determinada espécie presente, por meio da equação de Scherrer (Equação 9):

$$L = (K.\lambda)/(\beta.\cos\theta) \quad (\text{Equação 9})$$

onde, L é o tamanho médio do cristal (nm), K é a constante de Scherrer que depende da forma do cristalito em questão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (nm), β é a largura da meia altura do pico mais intenso da espécie (radianos) e θ é o ângulo correspondente a metade do ângulo de Bragg do pico mais intenso ($^\circ$).

4.1.2.4 Redução a temperatura programada

Redução a temperatura programada pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies óxidas presentes na amostra, como para o estudo dos mecanismos e temperaturas de redução, sendo que o processo pode ser aplicado para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes e tem sido largamente aplicada na caracterização de catalisadores metálicos.

A técnica de redução a temperatura programada tem seu fundamento na medida de consumo de H_2 , associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua forma mais convencional, a técnica utiliza uma mistura de hidrogênio-gás inerte como agente redutor, o que permite a medida do consumo de H_2 mediante um detector de condutividade térmica.

O funcionamento do detector de condutividade térmica (DCT) baseia-se no princípio de que um corpo aquecido perde calor numa velocidade que depende da composição do gás em seu redor. Portanto, usa-se a velocidade de perda de calor na medida da composição de um gás. Nesses detectores, o corpo quente é um filamento de um metal (Pt, W, Ni etc), encerrado dentro de um bloco metálico, aquecido por corrente constante. Com a passagem do gás de arraste sobre o filamento, o calor é dissipado com velocidade constante. Quando o gás de arraste muda de composição, ao longo da análise, a velocidade de perda de calor se altera, mudando assim a resistência do filamento. A velocidade das moléculas que batem no filamento é função da massa molecular e, como resultado, quanto menor a molécula, maior a sua velocidade e mais alta será sua condutividade térmica. A variação da resistência é facilmente medida por uma ponte de Wheatstone obtendo-se um sinal que é enviado ao registrador. O DCT é chamado de detector universal já que tem resposta para praticamente todas as substâncias com exceção do gás de arraste que neste detector deve ter condutividade térmica elevada, isto é, pequena massa molecular como o He e H_2 . (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2007)

O perfil de RTP consiste de um ou uma série de picos, que são obtidos registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. Cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de H_2 . A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H_2 consumida na redução da espécie em questão. (CARDOSO; JORDÃO; MACHADO, 2001.)

Para as análises de RTP utilizou-se um equipamento Sistema Analítico Multipropósito, com um detector de condutividade térmica.

As análises de RTP são realizadas pela introdução da amostra no reator tubular de quartzo em forma de “U”, o qual é colocado no forno que possui um

controlador com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamares de temperatura. A amostra de catalisador é depositada sobre o leito, de forma que o gás redutor não possa arrastá-la.

O conjunto é aquecido a uma taxa de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ sob fluxo gasoso de 30mLmin^{-1} de $\text{H}_2/\text{Ar} - 1,96\% \text{ v/v}$ (AGA). O fluxo é regulado por um controlador de fluxo mássico e a temperatura controlada por um programador/controlador de temperatura, com início em 25°C e término a 1000°C . A análise foi realizada nas mesmas condições para todos os catalisadores.

Como a área sob o pico será proporcional à quantidade total de H_2 consumida na redução da espécie em questão, é possível calcular o consumo de H_2 pra cada espécie reduzida e a redutibilidade das amostras.

Para determinação do consumo de H_2 nas curvas de RTP, utilizou-se padrão de CuO (Figura 7). Pela Reação 8 verifica-se que 1mol de H_2 é necessário para promover a redução de 1mol de CuO a Cu^0 .

Figura 7 - Padrão utilizado na quantificação do consumo de H_2 nas análises de redução a temperatura programada dos catalisadores.

A área sob a curva de redução de CuO , para a massa de 13mg de CuO foi de 11213, indicando a presença de $1,63 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de CuO e, conseqüentemente, o consumo de $1,63 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de H_2 .

Com esses dados e por meio da área total calculada para cada catalisador de Ni, calculou-se a quantidade de H₂ consumido na redução dos catalisadores, pela relação:

$$N_{H_2} = (A_e \cdot n) / A_c \quad (\text{Equação 10})$$

na qual N_{H2} é a quantidade de H₂ em mols consumida para redução, A_e a área total obtida, n é o número de mols de H₂ consumido na redução de CuO e A_c é a área total obtida na redução do padrão CuO.

Após determinação do número de real de H₂ consumido na análise de RTP, quantificou-se o número teórico de mols de H₂ necessário para a redução dos óxidos, pois por meio dessa análise é possível constatar se o óxido analisado sofreu redução e se esta foi total ou parcial.

O cálculo do consumo teórico de hidrogênio foi fundamentado na estequiometria das reações de redução dos óxidos de Ni que podem ser formados nos catalisadores em estudo (Reações 9-11).

Portanto, para redução de 1mol de NiO a Ni⁰ e H₂O é necessário 1mol de H₂. Para a redução de 1mol de LaNiO₃ a Ni⁰, La₂NiO₄, La₂O₃ e H₂O é necessário 1,25mol de H₂. E para a redução de 1mol de La₂NiO₄ a Ni⁰, La₂O₃ e H₂O é necessário 1mol de H₂.

Desta maneira, o consumo teórico de hidrogênio para os óxidos pode ser descrito pela Equação 11:

$$N_T = n_{\text{óxido}} \cdot n_{H_2\text{-reação}} \quad (\text{Equação 11})$$

onde o N_T é o número de mol teórico consumido na reação, n_{óxido} é a massa de óxido utilizada dividida pela massa molar do mesmo e n_{H2-reação} é o número de mol de H₂ estequiométricos na reação.

Com a análise de RTP, além de identificar os óxidos presentes para complementar a caracterização dos catalisadores, obtém-se a temperatura em que deve ser feita a ativação dos catalisadores. A ativação do material consiste num tratamento térmico, representando geralmente a etapa final para a obtenção do catalisador (CARDOSO, 1987). Na etapa de ativação ocorre a redução dos óxidos da amostra, obtendo-se o catalisador na forma metálica, tornando-o ativo para a reação química (CIOLA, 1981).

4.1.2.5 Difração de raios X *in situ*

Para observar o comportamento dos catalisadores durante a etapa de ativação (redução) que precede os ensaios catalíticos, foram realizadas análises de DRX *in situ* usando um difratômetro (Huber) na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, Brasil. A metodologia de análise é detalhada por Ferreira et al. (2006).

O comprimento de onda usado para cada análise foi de 1,5406Å. Foi explorada a região de $2\theta = 35^\circ$ - 60° . O catalisador foi colocado em um porta-amostra dentro de um forno de temperatura programável. Neste sistema os catalisadores foram colocados em contato com uma corrente do gás H₂ (5% H₂/He, 50mLmin⁻¹) na temperatura de ativação de cada catalisador (obtida pela análise de RTP).

Com os difratogramas obtidos é possível calcular o tamanho do cristalito da espécie reduzida, por meio da equação de Scherrer (Equação 9).

4.1.3 Ensaios catalíticos

As técnicas de caracterização já descritas visam estabelecer uma identidade morfológica e estrutural das amostras. Os ensaios catalíticos pretendem elucidar os fenômenos reacionais, que foram expressos como rendimento em produtos gasosos

(mol produzido/mol de glicerol alimentado em função do tempo de reação) e como seletividade em produtos gasosos (mol produzido/mol de glicerol convertido).

A Figura 8 apresenta a linha de ensaios catalíticos utilizada e seus componentes.

Figura 8 - Linha de reação utilizada nos testes catalíticos.

A mistura água/glicerol da alimentação é conduzida por uma bomba de baixa vazão até o vaporizador. Após sair do vaporizador, na fase gasosa, os reagentes seguem para o reator (tubular de leito fixo, de quartzo) que fica situado dentro do forno de aquecimento, já a temperatura de reação. A mistura efluente do reator passa por um condensador, onde ocorre a separação da fase líquida e gasosa. A fase líquida fica retida até o final da reação, quando é coletada para análise dos produtos formados. A fase gasosa atravessa primeiramente um filtro empacotado com sílica, cuja função é reter possíveis vestígios da fase líquida. A análise desta fase gasosa é realizada em linha por um cromatógrafo. O cromatógrafo é acoplado por uma interface ao computador, o qual por meio de um software adequado realiza a injeção da amostra a ser analisada automaticamente, pelo acionamento pneumático da válvula de injeção e a integração dos picos do cromatograma.

Inicialmente, os catalisadores foram ativados em diferentes temperaturas – que dependem dos perfis de RTP de cada amostra – por 40 minutos com uma corrente de H₂ ultra-puro (AGA). Após a ativação, o sistema foi limpo com fluxo de gás N₂ ultra-puro (AGA) até alcançar a temperatura de reação. Os ensaios foram

realizados numa razão água/glicerol (Synth) de 3/1 (razão estequiométrica da reação – Reação 2), com uma vazão de $2,5\text{mLh}^{-1}$ obtida a partir da bomba dosadora de alta precisão. Para cada reação foi utilizada uma massa de 150mg de catalisador. Os testes foram realizados a 600°C por 5h.

4.1.3.1 Análise dos produtos gasosos

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado (fase móvel, gás de arraste). Este fluxo de gás que leva a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam pelo detector que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa. (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006)

A função do gás de arraste é levar moléculas da amostra a ser separada até o detector, passando pela coluna onde a separação ocorre e não deve interagir com a fase estacionária e nem com a amostra, (LANÇAS, 1993). O parâmetro mais importante para escolha do gás de arraste é a sua compatibilidade com o detector. Os gases devem ser quimicamente inertes sendo os mais empregados H_2 , He e N_2 . A vazão do gás de arraste deve ser controlada e mantida constante durante a análise. (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006)

A análise da fase gasosa foi realizada em linha em um cromatógrafo a gás VARIAN CHROMPACK modelo GC-3800, com dois canais. O primeiro canal possui duas colunas em série, uma Porapak-N de 2m de comprimento e uma Peneira Molecular 13X de 3m de comprimento, ambas de 1/8" de diâmetro interno e utilizam He como gás de arraste. A Porapak-N é destinada a separação do CO_2 e C_2H_4 , enquanto que a peneira molecular 13 X é utilizada para a separação de N_2 , CO e CH_4 . No segundo canal, utiliza-se apenas a Peneira Molecular 13X e esta é destinada exclusivamente para separação do H_2 , sendo N_2 o gás de arraste deste

canal. Em cada canal, o detector utilizado foi um DCT. Para a análise desses produtos foram feitas curvas analíticas utilizando padrões de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e C_2H_4 .

O rendimento (R) para os produtos gasosos foi determinado considerando a razão entre mol de produto formado e mol de glicerol alimentado (Equação 12).

$$R = \text{mol prod.} / \text{mol glicerol alim.} \quad (\text{Equação 12})$$

A seletividade (S) para os produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre mol de produto formado e mol de glicerol convertido (Equação 13).

$$S = \text{mol prod.} / \text{mol glicerol conv.} \quad (\text{Equação 13})$$

4.1.3.2 Análise do efluente líquido

A fase líquida ficou retida até o final da reação e foi coletada para análise. Foi feita uma análise para quantificar o glicerol não convertido durante a reação e outra para se determinar qualitativamente os produtos líquidos formados durante o processo.

4.1.3.2.1 Glicerol não reagido

O efluente líquido foi analisado por cromatografia a gás em um sistema Shimadzu, com H_2 como gás de arraste e coluna capilar HP5 operando entre 35°C e 250°C , com um detector FID.

O detector de ionização de chama (FID) é o mais usado em cromatografia a gás. Com um queimador o efluente da coluna é misturado com H_2 e ar e então entra em ignição eletricamente. A maioria dos compostos orgânicos, quando pirolisados na temperatura da chama de H_2 /ar, produz íons e elétrons que podem conduzir

eletricidade através da chama. Um potencial de algumas centenas de volts é aplicado através da ponta do queimador e de um eletrodo coletor localizado acima da chama. A corrente resultante é então dirigida para um amplificador operacional de alta impedância para a medida. A ionização de compostos de carbono em uma chama é um processo pouco compreendido embora tenha se observado que o número de íons é grosseiramente proporcional ao número de átomos de carbono reduzidos na chama. Como o FID responde ao número de átomos de carbono que estão entrando no detector por unidade de tempo, ele é um dispositivo sensível a massa e não a concentração. (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2007)

Utilizando-se padrões externos, foram preparadas várias soluções de concentrações conhecidas para obter a curva analítica para o glicerol. Com base na curva analítica, determinou-se a concentração do glicerol não reagido contido nas amostras em mol.L^{-1} , multiplicando esta concentração pelo volume de efluente coletado determinou-se o número de mol do glicerol não reagido.

E assim, a conversão do glicerol (X_{Glicerol}) foi calculada a partir da Equação 14:

$$X_{\text{Glicerol}} = [(n_{\text{total}} - n_{\text{residual}})/n_{\text{total}}] \times 100 \quad (\text{Equação 14})$$

onde, n_{total} é o número de mol de glicerol alimentado e n_{residual} é o número de mol de glicerol não reagido.

4.1.3.2.2 Produtos Líquidos

Para se obter a composição qualitativa do efluente líquido a análise foi realizada num sistema GCMS-QP20105 (Shimadzu), equipado com coluna rtx-wax 30m x 1 μ m x 0,32mm, a corrida foi feita com a temperatura da coluna de 40°C a 200°C e a temperatura do injetor de 280°C.

A espectrometria de massas sempre foi empregada isoladamente no estudo e elucidação das estruturas de substâncias orgânicas. Hoje, sua utilização está mais difundida, devido a sua associação, por meio de uma interface, com a cromatografia,

onde o espectrômetro de massas é usado como detector de alta seletividade e sensibilidade. (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000)

Basicamente, o espectrômetro de massas possui uma fonte e acelerador de íons, analisador de massas e detector de íons. Neles, a amostra é introduzida num sistema de injeção operando sob vácuo e temperatura elevada. Após vaporização, a amostra com moléculas do analito M é levada a fonte de ionização onde sofre impacto por feixe de elétrons de alta energia, produzindo o íon positivo, M^+ , chamado íon molecular ($M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$). O íon molecular é produzido em diferentes estados de energia. A energia interna é dissipada por reações de fragmentação e os fragmentos de menores massas são ionizados e convertidos a íons, o feixe de íons é então acelerado para dentro de um analisador de massa. O íon M^+ permite determinar diretamente a massa molecular do composto ou o número inteiro mais próximo deste e os demais íons com razões massa/carga (m/z), fornecem informações importantes para a elucidação da estrutura do composto. Desta maneira, a técnica de espectrometria de massas é capaz de fornecer informações sobre a composição elementar de amostras; as estruturas de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas; a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas; a estrutura e a composição de superfícies sólidas e as razões isotópicas de átomos nas amostras. (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006)

4.1.3.3 Análise do catalisador pós-reação

4.1.3.3.1 Análise elementar

Durante o ensaio catalítico, um dos produtos formados, dependendo do catalisador, é carbono. A formação de carbono é indesejável, pois pode levar a desativação do catalisador durante a reação.

O carbono formado ao longo das reações foi quantificado por análise elementar utilizando um Elemental Analyzer modelo EA1110 CHNS-O equipado com coluna Porapack PQS.

A análise elementar pode ser utilizada para determinar as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre contidos em produtos orgânicos e inorgânicos, bem como em substâncias de natureza e origem distintas, podendo ser amostras sólidas, líquidas e gasosas.

O princípio de operação é baseado em três passos: (1) retenção da amostra em um porta-amostra de estanho; (2) oxidação da amostra, gerando um fluxo de gás que é arrastado para dentro de uma coluna cromatográfica (3), onde ocorre a separação e identificação dos picos por meio de um detector de condutividade térmica (DCT).

O ponto mais importante da análise é a combustão da amostra, que deve ser quantitativa e instantânea de forma que os gases possam ser eficazmente injetados na coluna cromatográfica, onde o DCT apresentará os sinais elétricos referentes a cada substância. A amostra é encapsulada e colocada em um “autosampler” sob atmosfera inerte de nitrogênio, após isso, é introduzida em um reator vertical de quartzo aquecido a 1000°C sob fluxo constante de He (gás de arraste) aquecido. Para a amostra entrar em combustão, o fluxo do gás de arraste é enriquecido com oxigênio de alta pureza, desta forma, mantém-se uma forte atmosfera oxidante que garante total combustão.

Para os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, as substâncias analisadas pelo DCT, após a combustão, são, respectivamente, CO₂, H₂O, N₂ e SO₂.

4.1.3.3.2 Difratometria de raios X

A técnica foi utilizada para identificação das fases cristalinas presentes nas amostras após as reações. As análises foram realizadas no equipamento Difratometro Rigaku Multiflex operando nas seguintes condições:

Potência: 40kV/40mA

Tubo de Cu: $\lambda.k.\alpha = 1,5418\text{\AA}$

Intervalo de varredura: 2θ de 10° a 80°

Velocidade de varredura: 2°min^{-1}

4.2 PARTE 2 – Efeito do método de preparação do catalisador

Após as caracterizações e os ensaios catalíticos dos catalisadores da primeira parte do trabalho, foi escolhido um dos suportes utilizados para dar continuidade ao projeto.

Devido aos resultados analisados o suporte escolhido foi o 30LaSi do catalisador 10Ni30LaSi – que nessa segunda parte será nomeado 10Ni30LaSi (I-seq).

Nessa parte do projeto serão avaliados diferentes métodos de preparação do catalisador.

4.2.1 Preparação dos catalisadores

4.2.1.1 Impregnação úmida simultânea

No método da impregnação úmida simultânea o La e o Ni foram impregnados simultaneamente sobre a sílica comercial já tratada termicamente a 600°C por 2h, sob fluxo de ar sintético.

Foram utilizadas soluções de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O excesso de água foi removido por rota-evaporação a 70°C , seguido de secagem em estufa a 70°C por 12h. O catalisador foi então levado para calcinação a 600°C por 3h com rampa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} , sob fluxo de ar.

O catalisador obtido foi nomeado 10Ni30LaSi (I-sim).

4.2.1.2 Precipitação do suporte + impregnação úmida do Ni

Outro método que foi utilizado é o da precipitação do suporte seguido da impregnação do Ni.

Para a precipitação do suporte foi preparada uma suspensão de SiO_2 que permaneceu em agitação. A esta solução foi gotejada solução de Na_2CO_3 (Synth) e solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o pH entre 9-10 foi controlado com uma solução de NaOH (Synth) 1molL^{-1} . O precipitado foi então mantido em repouso para o processo de envelhecimento, por um período de 12h.

O processo de envelhecimento envolve as transformações que o precipitado sofre quando mantido em suspensão líquida. Estas transformações ocorrem devido ao fato de que a precipitação se dá geralmente em uma velocidade elevada, dando origem, por isso, a partículas que não estão em equilíbrio físico-químico com a solução em que se encontram dispersas. Assim, a sua permanência na suspensão líquida por um tempo significativo permite que o sistema se aproxime do equilíbrio. São dois os tipos de transformações que os precipitados podem sofrer em suspensão: (1) transformações químicas no precipitado e, (2) crescimento dos cristais. (CARDOSO, 1987)

Posteriormente, o precipitado foi filtrado e lavado com água destilada até que o NaOH utilizado na precipitação fosse eliminado. Após a lavagem, o material foi seco em estufa, com o objetivo da total retirada de água. A amostra foi mantida na estufa (temperatura de 70°C) por um período de 12h. Para a obtenção do suporte, o material foi finalmente levado para tratamento térmico a pressão ambiente, sob fluxo de ar sintético a 600°C , onde foi mantido por um período de 2h com rampa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} .

Após a preparação do suporte, o Ni foi impregnado utilizando-se uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, por rota-evaporação a 70°C por 3h. O sólido, após secagem em estufa a 70°C por 12h, sofreu calcinação a 600°C por 3h sob fluxo de ar sintético, com rampa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} .

O catalisador obtido foi nomeado 10Ni30LaSi (P+I).

4.2.1.3 Co-precipitação do catalisador

Outro método de preparação utilizado foi o da co-precipitação. Foi preparada uma suspensão de SiO_2 que permaneceu em agitação. A esta solução foi gotejada solução de Na_2CO_3 e solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ juntamente com a solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e o pH entre 9-10 foi controlado com uma solução de NaOH 1molL^{-1} . O precipitado foi então mantido em repouso por um período de 12h. Posteriormente, foi lavado com água destilada até que o NaOH utilizado na precipitação fosse eliminado. Após a lavagem, o material foi seco em estufa por um período de 12h a 70°C . Para a obtenção do catalisador, o material foi finalmente levado para tratamento térmico a pressão ambiente, sob fluxo de ar sintético a 600°C , onde foi mantido por um período de 3h, com rampa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} .

O catalisador obtido foi nomeado 10Ni30LaSi (P).

4.2.2 Caracterização

Os catalisadores da segunda parte foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), Fisissorção de nitrogênio (método BET), Difratomia de raios X pelo método do pó (DRX) e Redução a temperatura programada (RTP). As análises foram realizadas da mesma maneira como descritas anteriormente nos itens 4.1.2.1, 4.1.2.2, 4.1.2.3 e 4.1.2.4, respectivamente.

4.2.3 Ensaios catalíticos

Os ensaios foram realizados numa razão água/glicerol de 3/1, com uma vazão de $2,5\text{mLh}^{-1}$, a 600°C por 5h. Para cada reação foi utilizada uma massa de 150mg de catalisador.

4.2.3.1 Análise dos produtos gasosos

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.1.

O rendimento (R) para os produtos gasosos foi determinado considerando a razão entre mol de produto formado e mol de glicerol alimentado (Equação 12).

A seletividade (S) para os produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre mol de produto formado e mol de glicerol convertido (Equação 13).

4.2.3.2 Análise do efluente líquido

4.2.3.2.1 Glicerol não reagido

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.2.1.

E assim, a conversão do glicerol (X_{Glicerol}) foi calculada a partir da Equação 14.

4.2.3.3 Análise do catalisador pós-reação

4.2.3.3.1 Análise elementar

As análises foram realizadas da mesma maneira como descritas anteriormente no item 4.1.3.3.1.

4.3 PARTE 3 – Efeito do teor de Ni no catalisador

Após as caracterizações e os ensaios catalíticos dos catalisadores da segunda parte do trabalho, foi escolhido um dos métodos de preparação para dar continuidade ao projeto.

Devido aos resultados analisados o método escolhido foi o da impregnação úmida simultânea - 10Ni30LaSi (I-sim).

Nessa terceira parte do trabalho foram preparados então, pelo método da impregnação úmida simultânea, dois catalisadores com teores de Ni diferentes de 10% mássico para avaliação nas reações de reforma a vapor de glicerol.

4.3.1 Preparação dos catalisadores

4.3.1.1 Impregnação úmida simultânea

O La (teor mássico de 30%) e o Ni (teores mássicos de 5% e 15%) foram impregnados simultaneamente sobre a sílica comercial já tratada termicamente a 600°C por 2h, com rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, sob fluxo de ar sintético.

Foram utilizadas soluções de La(NO₃)₃.6H₂O e de Ni(NO₃)₂.3H₂O. O excesso de água foi removido por rota-evaporação a 70°C, seguido de secagem em estufa a 70°C por 12h. Os catalisadores foram então levados para calcinação a 600°C por 3h, sob fluxo de ar, com rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹.

Os catalisadores obtidos foram nomeados 5Ni30LaSi (I-sim) e 15Ni30LaSi (I-sim).

4.3.2 Caracterização

Os catalisadores da terceira parte foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), Fisissorção de nitrogênio (método BET), Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX) e Redução a temperatura programada (RTP). As análises foram realizadas da mesma maneira como descritas anteriormente nos itens 4.1.2.1, 4.1.2.2, 4.1.2.3 e 4.1.2.4, respectivamente.

4.3.3 Ensaio catalítico

Os ensaios foram realizados numa razão água/glicerol de 3/1, com uma vazão de $2,5\text{mLh}^{-1}$, a 600°C por 5h. Para cada reação foi utilizada uma massa de 150mg de catalisador.

4.3.3.1 Análise dos produtos gasosos

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.1.

O rendimento (R) para os produtos gasosos foi determinado considerando a razão entre mol de produto formado e mol de glicerol alimentado (Equação 12).

A seletividade (S) para os produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre mol de produto formado e mol de glicerol convertido (Equação 13).

4.3.3.2 Análise do efluente líquido

4.3.3.2.1 Glicerol não reagido

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.2.1.

E assim, a conversão do glicerol (X_{Glicerol}) foi calculada a partir da Equação 14.

4.3.3.3 Análise do catalisador pós-reação

4.3.3.3.1 Análise elementar

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.3.1.

4.4 PARTE 4 – Efeito da temperatura de reação

Após as caracterizações e os ensaios catalíticos dos catalisadores da terceira parte do trabalho, foram escolhidos dois catalisadores preparados por impregnação úmida simultânea para dar continuidade ao projeto.

Devido aos resultados foram escolhidos os catalisadores com 10% e 15% de Ni preparados pelo método da impregnação úmida simultânea – 10Ni30LaSi (I-sim) e 15Ni30LaSi (I-sim).

Nessa quarta parte do projeto os catalisadores foram então testados frente a reforma a vapor de glicerol em diferentes temperaturas, além da temperatura já anteriormente testada (600°C).

4.4.1 Ensaios catalíticos

Os ensaios foram realizados numa razão água/glicerol de 3/1, com uma vazão de $2,5\text{mLh}^{-1}$. Para cada reação foi utilizada uma massa de 150mg de catalisador. Os testes foram realizados a 500°C e a 700°C por 5h.

4.4.1.1 Análise dos produtos gasosos

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.1.

O rendimento (R) para os produtos gasosos foi determinado considerando a razão entre mol de produto formado e mol de glicerol alimentado (Equação 12).

A seletividade (S) para os produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre mol de produto formado e mol de glicerol convertido (Equação 13).

4.4.1.2 Análise do efluente líquido

4.4.1.2.1 Glicerol não reagido

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.2.1.

E assim, a conversão do glicerol (X_{Glicerol}) foi calculada a partir da Equação 14.

4.4.1.3 Análise do catalisador pós-reação

4.4.1.3.1 Análise elementar

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.3.1.

4.5 PARTE 5 – Teste de estabilidade

Após os ensaios catalíticos realizados com os catalisadores 10Ni30LaSi (I-sim) e 15Ni30LaSi (I-sim) a 500°C, 600°C e 700°C; foi escolhido um dos catalisadores e uma dessas temperaturas para se fazer o teste de estabilidade.

Nessa parte do projeto o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) foi então testado quanto a sua estabilidade por 20h, frente a reforma a vapor de glicerol a 600°C.

4.5.1 Ensaio catalítico

O ensaio de estabilidade foi realizado numa razão água/glicerol de 3/1, com uma vazão de 2,5mLh⁻¹. Foi utilizada uma massa de 150mg de catalisador. O teste foi realizado a 600°C num período de 20h.

4.5.1.1 Análise dos produtos gasosos

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.1.

O rendimento (R) para os produtos gasosos foi determinado considerando a razão entre mol de produto formado e mol de glicerol alimentado (Equação 12).

A seletividade (S) para os produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre mol de produto formado e mol de glicerol convertido (Equação 13).

4.5.1.2 Análise do efluente líquido

4.5.1.2.1 Glicerol não reagido

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.2.1.

E assim, a conversão do glicerol (X_{Glicerol}) foi calculada a partir da Equação 14.

4.5.1.3 Análise do catalisador pós-reação

4.5.1.3.1 Análise elementar

A análise foi realizada da mesma maneira como descrita anteriormente no item 4.1.3.3.1.

4.5.1.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX) é particularmente adequada para o estudo da morfologia de

sólidos e foi utilizada para visualizar os tipos de depósitos carbonáceos ao final da reação de reforma a vapor do glicerol.

Essa técnica faz uso, essencialmente, de elétrons secundários. Um feixe de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida (elétrons secundários) e coletada pelo detector. A imagem é obtida provém das colisões inelásticas entre elétrons e amostra. Há uma perda de energia com pequena mudança de direção.

As amostras dos catalisadores após a reação foram suspensas em isopropanol (VETEC) e dispostas sobre uma placa. O aparelho utilizado consiste do microscópio eletrônico LEO-440 com detector Oxford operando com feixes eletrônicos de 20 kV e da metalizadora Bal-Tec MED 020. Para a análise, as amostras são recobertas com ouro por pulverização catódica (sputtering).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho.

5.1 PARTE 1 – Efeito do teor de La_2O_3 no suporte

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na primeira parte do trabalho.

5.1.1 Caracterização

5.1.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química dos suportes mistos (La) e dos catalisadores (Ni).

Tabela 1 - Quantidade dos elementos La e Ni nos suportes mistos e nos catalisadores.

Amostra	Quantidade (% mássica)			
	Suporte misto (La)		Catalisador (Ni)	
	Valor nominal	Valor real	Valor Nominal	Valor real
10NiSi	-	-	10	$9,0 \pm 0,6$
10Ni10LaSi	10	$10,8 \pm 1,9$	10	$8,0 \pm 1,5$
10Ni30LaSi	30	$29,6 \pm 2,5$	10	$9,7 \pm 1,2$
10Ni50LaSi	50	$50,8 \pm 1,9$	10	$10,1 \pm 0,8$
10NiLa	-	-	10	$10,1 \pm 0,3$

Os valores reais obtidos mostraram-se próximos aos teores nominais (10% de Ni e; 10%, 30% e 50% de La nos suportes mistos), o que mostra que a metodologia de preparo foi realizada adequadamente; pequenas diferenças são decorrentes da manipulação dos reagentes durante a preparação por impregnação úmida sequencial.

5.1.1.2 Fisissorção de nitrogênio

A Tabela 2 apresenta a área específica das amostras. É esperado que quanto maior a área específica do catalisador, maior será o número de sítios ativos disponíveis, dessa maneira é importante que o catalisador apresente uma área específica considerável. (CARDOSO, 1987)

Tabela 2 - Áreas específicas dos suportes e dos catalisadores.

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	
	Suporte	Catalisador
10NiSi	231	158
10Ni10LaSi	139	152
10Ni30LaSi	101	138
10Ni50LaSi	63	86
10NiLa	1	14

Para os suportes, ao adicionar La₂O₃ sobre SiO₂ comercial há um decréscimo no valor da área, que pode ser devido a aglomeração de partículas durante o processo de impregnação.

Para o catalisador 10NiSi pode-se observar uma redução no valor da área específica ao se impregnar o Ni, que pode ser novamente atribuída a aglomeração de partículas durante o processo de impregnação ou a um significativo tamanho de cristalito de NiO formado sobre esse suporte. O Ni, em amostras calcinadas, costuma se apresentar sob a forma óxida de NiO e esta fase se apresenta normalmente como grandes cristalitos que não contribuem para o aumento da

superfície, portanto, a incorporação do metal levaria a redução da área específica superficial. (CHICA e SAYAS, 2009)

Já para os catalisadores de suportes mistos e La_2O_3 puro, observou-se um acréscimo no valor da área específica com a impregnação do Ni. Nestes casos, as espécies de Ni presentes nos catalisadores contribuíram para o aumento da área total. (CHICA e SAYAS, 2009)

5.1.1.3 Difratometria de raios X

A Figura 9 apresenta os difratogramas dos suportes estudados nessa primeira parte do trabalho. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com dados da literatura (RUCKENSTEIN; HU, 1996; GAO et al., 2008; JCPDS, 1994).

Figura 9 - Difrátograma dos suportes.

Para materiais amorfos, que não apresentam ordenamento regular na estrutura a longa distância, é esperada a presença de picos alargados e menos intensos. Esse é o caso do suporte puro SiO_2 , indicando que tal composto apresenta baixa cristalinidade, com um único pico ao redor de $2\theta \sim 22^\circ$ (JCPDS 83-2473).

Já no difratograma do suporte puro La_2O_3 , nota-se a presença dos picos bem definidos referentes a espécie La_2O_3 , em aproximadamente $2\theta \sim 16^\circ, 27^\circ, 28^\circ, 32^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 47^\circ, 49^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 56^\circ, 58^\circ, 59^\circ, 64^\circ, 70^\circ$ e 77° (JCPDS 83-1344).

Com adição de La_2O_3 sobre a sílica comercial, o pico referente a fase SiO_2 some gradativamente com o aumento da quantidade de La no suporte, e os picos referentes a fase La_2O_3 são praticamente imperceptíveis nos difratogramas dos suportes mistos. A ausência de picos bem definidos da fase La_2O_3 nos difratogramas dos suportes mistos sugere uma boa dispersão do La_2O_3 sobre a sílica. (GAO et al., 2008)

A Figura 10 apresenta os difratogramas dos catalisadores estudados nessa primeira parte do trabalho.

Figura 10 - Difratograma dos catalisadores.

Somente nas amostras 10NiSi e 10Ni10LaSi a fase cristalina NiO é detectada, em $2\theta \sim 37^\circ$, 43° , 63° , 75° e 79° (JCPDS 78-0643); sendo os picos aparentes no difratograma do 10Ni10LaSi bem menos intensos e definidos que no caso do 10NiSi. Já para o catalisador 10NiLa somente são observados picos do suporte e das espécies LaNiO_3 e/ou La_2NiO_4 , que coincidem, em $2\theta \sim 24^\circ$ e 33° (JCPDS 79-2448, 80-1915, respectivamente). Picos de NiO não são observados, podendo eles estarem ausentes devido a pequena formação dessa espécie, por se apresentarem como uma espécie amorfa ou por coincidirem com os picos do suporte.

Pela equação de Scherrer (Equação 9), foi possível calcular o tamanho de cristal de NiO dos catalisadores 10NiSi e 10Ni10LaSi a partir do pico mais intenso de NiO ($2\theta \sim 43^\circ$) presente nos difratogramas. O tamanho do cristalito NiO diminui com a adição de La no suporte, sendo que 10NiSi (3,5nm) > 10Ni10LaSi (1,3nm).

Quando a quantidade de La_2O_3 no suporte é maior que 10%, picos de NiO não são detectados, o que sugere que a espécie NiO encontra-se altamente dispersa sobre os suportes mistos.

Esses dados sugerem então, que a adição de La_2O_3 no suporte comercial SiO_2 melhora a dispersão de Ni no suporte, e é de se esperar que uma maior dispersão do Ni levaria a exposição de um maior número de sítios ativos do metal, favorecendo então a reação desejada. Esse aumento na dispersão do Ni com a adição do La_2O_3 no suporte pode ser explicado em parte devido a possível formação da espécie La_2NiO_4 amorfa, já que não apresentou picos nos difratogramas dos catalisadores de suportes mistos. (RUCKENSTEIN; HU, 1996; CUI et al., 2007; GAO et al., 2008)

5.1.1.4 Redução a temperatura programada

Os perfis de RTP dos catalisadores são apresentados na Figura 11 e todos os picos foram atribuídos a diferentes espécies de Ni, visto que os perfis dos suportes (Figura 12) não apresentaram redução na faixa de temperatura analisada.

Figura 11 - Perfis de RTP dos catalisadores.

Figura 12 - Perfis de RTP dos suportes.

Os dois picos que aparecem no perfil do catalisador 10NiSi são referentes à espécie NiO com diferentes interações com o suporte. O primeiro pico (360°C) pode ser atribuído à redução de partículas de NiO que praticamente não interagem com o suporte, e o segundo pico (410°C) se refere a redução do Ni^{2+} , da espécie óxida NiO, com uma interação um pouco maior com o suporte (KIRUMAKKI et al., 2006). Este tipo de NiO é conhecido como NiO ‘microcristalito’ e tem sido relatado como ‘free state’ da fase ativa de Ni, devido a sua alta mobilidade, o que leva a agregação, migração e crescimento de partículas em altas temperaturas de modo que a dispersão da fase ativa diminui rapidamente, o que é uma das principais razões pelas quais os catalisadores a base de Ni são facilmente desativados. Este tipo de NiO se apresenta na forma de cristalitos grandes – 3,5nm, calculado pela equação de Scherrer (Equação 9) – e pode ser reduzido facilmente, por isso apresentam uma baixa temperatura de redução. (XU et al., 2001)

Já quando é adicionado La_2O_3 no suporte, a temperatura de redução do óxido de Ni aumenta, este tipo de óxido de Ni apresenta tamanho de cristalitos menores e são relatados como ‘bound state’ devido a sua forte interação com o suporte de SiO_2 modificado com La_2O_3 , o que dificulta a agregação e a migração das partículas de Ni reduzidas e facilita a maior dispersão destas. Este aumento na temperatura de redução de óxido de Ni pode ser devido a formação da espécie La_2NiO_4 , que apresenta redução acima de 600°C. O pico a menor temperatura do catalisador 10Ni10LaSi (aproximadamente em 400°C) pode ser atribuído ao NiO ‘free state’ (GAO et al., 2008).

A literatura sugere que a presença de La_2O_3 pode impedir a aglomeração dos metais de transição e promover a dispersão de partículas de Ni, resultando assim em um aumento de atividade catalítica e estabilidade (LIU; AU, 2003). Dessa maneira, a presença de espécies de Ni que interagem mais fortemente com o suporte modificado, como a espécie La_2NiO_4 , é interessante do ponto de vista catalítico.

O perfil do catalisador 10NiLa mostra um pico intenso e bem definido em 380°C que se refere a redução da espécie óxida NiO, assim, os picos de NiO no difratograma desse catalisador podem estar coincidindo com os do suporte, não sendo identificados, ou a espécie formada é amorfa. Os dois picos a maiores temperaturas, aproximadamente 480°C e 600°C , pertencem a redução das espécies LaNiO_3 e La_2NiO_4 , respectivamente. Dessa forma, os picos no difratograma dessa amostra, que foram atribuídos a essas duas espécies, pertencem, de fato, a elas. (RUCKENSTEIN; HU, 1996)

Pelas áreas dos picos de redução pode-se estimar quanto H_2 em mol foi necessário para reduzir a fase óxida e qual o grau de redutibilidade, ou seja, quanto das fases óxidas foi reduzido. A Tabela 3 mostra esses resultados, além das temperaturas de ativação dos catalisadores.

Tabela 3 - Temperatura de ativação ($^\circ\text{C}$), consumo de H_2 (mol) e grau de redução dos catalisadores.

Amostra	Temperatura de ativação	Consumo Real de H_2 ($\times 10^{-5}$)			Consumo Teórico de H_2 ($\times 10^{-5}$)	Grau de redução
		NiO	LaNiO_3	La_2NiO_4		
10NiSi	500	2,8	-	-	18	76%
10Ni10LaSi	750	3,0	-	3,3	7,9	80%
10Ni30LaSi	700	-	-	5,0	5,0	100%
10Ni50LaSi	650	-	-	4,8	5,2	92%
10NiLa	600	1,8	2,3	3,1	8,4	86%

O catalisador 10NiSi apresentou uma redutibilidade de apenas 16%, o que pode interferir negativamente na reação de reforma a vapor do glicerol, pois como é sabido, os sítios ativos para a reação de reforma são os sítios metálicos (Ni^0), e se há uma baixa redutibilidade do catalisador, haverá uma parcela menor de sítios ativos, fazendo com que a reação não ocorra de forma satisfatória.

A redutibilidade aumenta para os suportes mistos, isso pode estar relacionado com a maior dispersão do Ni sobre o suporte – como já foi discutido anteriormente – o que facilita a sua redução. Dessa maneira, é esperado que esses catalisadores apresentem melhores resultados frente a reação de reforma a vapor do glicerol.

5.1.1.5 Difração de raios X *in situ*

A Figura 13 apresenta a análise de DRX *in situ* dos catalisadores em suas respectivas temperaturas de redução.

Figura 13 - DRX *in situ* dos catalisadores.

Observa-se que os picos, que antes apareciam em $2\theta \sim 37^\circ$ e 43° referentes a espécie NiO desaparecem a medida que os picos referentes a espécie Ni^0 , em $2\theta \sim 44^\circ$ e 52° (JCPDS 4-850), aparecem (JCPDS, 1994). O aparecimento dos picos de Ni^0 evidencia a redução das espécies de Ni presentes nos catalisadores nas temperaturas observadas nos perfis de RTP.

O tamanho do cristal de Ni^0 também foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 9) e obteve-se que 10NiSi (5,0nm) > 10Ni10LaSi (2,2nm). Para os outros catalisadores não foi possível fazer esse cálculo já que o pico referente ao Ni^0 em 44° apresentou-se pouco definido.

A diminuição no tamanho do cristal de Ni^0 com a adição do La_2O_3 no suporte sugere, como já dito, uma maior dispersão do Ni no suporte. (GAO et al., 2008)

5.1.2 Ensaios catalíticos

A Tabela 4 apresenta os valores de conversão do glicerol e o volume de efluente líquido coletado ao final da reação de 5h (produtos líquidos, água e glicerol não reagido) para as reações de reforma a vapor. Os valores de conversão foram calculados conforme a Equação 14.

Tabela 4 - Efluente líquido coletado e conversão do glicerol.

Catalisador	Efluente líquido (mL)	Conversão (%)
10NiSi	4,8	26
10Ni10LaSi	4,4	100
10Ni30LaSi	5,8	87
10Ni50LaSi	6,4	52
10NiLa	8,3	52

A baixa conversão do glicerol apresentada pelo catalisador 10NiSi pode estar relacionada com o seu baixo grau de redução, visto que, na análise de RTP, esse catalisador reduziu somente 16% (Tabela 3). Como se sabe, a fase ativa para a reação é o Ni na sua forma metálica, como esse catalisador apresentou uma baixa redução, significa que a maior parte do Ni no material se apresenta na sua forma óxida, o que não é interessante para a conversão do glicerol em outros produtos, como foi confirmado pelo seu baixo desempenho na reação.

Com a adição de La_2O_3 no suporte há um aumento na conversão do glicerol, sendo que o catalisador 10Ni10LaSi apresentou 100% de conversão na reação e o catalisador 10Ni30LaSi uma conversão próxima de 80%. Já o catalisador de suporte misto 50LaSi apresentou somente 52% de conversão do glicerol. Dessa forma, a adição de La_2O_3 no suporte aumentou a conversão do glicerol, porém, uma grande quantidade não é interessante, já que os catalisadores com uma maior quantidade

de La_2O_3 apresentaram uma baixa conversão. Isso indica que a adição de La_2O_3 no suporte afeta diretamente a atividade catalítica dos sítios ativos de Ni.

Segundo Cui et al. (2007), Liu e Au (2003) e Slagtern et al. (1997) a adição de uma pequena quantidade de La_2O_3 no catalisador pode alterar o ambiente químico do Ni, fazendo com que o reagente se adsorva mais facilmente nos sítios ativos para que ocorra a reação desejada.

Com o aumento de La_2O_3 no suporte misto, a quantidade de líquido coletada ao final da reação aumentou, isso está relacionado com a maior quantidade de glicerol presente no efluente líquido, já que a conversão deste diminuiu.

Os efluentes líquidos foram analisados qualitativamente e foi identificada a presença dos seguintes compostos (Figura 14), além do glicerol que não reagiu: ácido propanóico (Figura 14a), ácido acético (Figura 14b), 2-propanona (Figura 14c), ácido fórmico (Figura 14d), etanol (Figura 14e), propilenoglicol (Figura 14f), glicidol (Figura 14g), 1,3-dioxano (Figura 14h) e sorbitol (Figura 14i); entre outros produtos mais complexos.

Figura 14 - Estruturas dos produtos líquidos formados ao longo das reações: (a) ácido propanóico (b) ácido acético (c) 2-propanona (d) ácido fórmico (e) etanol (f) propilenoglicol (g) glicidol (h) 1,3-dioxano (i) sorbitol.

Fonte: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition, Internet Version 2012; Editor-in-Chief: W.M. "Mickey" Haynes - Scientist Emeritus, National Institute of Standards and Technology.

A seletividade média em produtos gasosos formados na reforma a vapor do glicerol, a razão dos produtos H_2/CO_2 , a razão dos produtos CO_2/CO e a formação de carbono por hora de reação estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Seletividade em produtos gasosos (mol prod./mol glicerol conv.), razão H_2/CO_2 (mol/mol), razão CO_2/CO (mol/mol) e carbono formado (mmol/h).

Catalisador	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	H_2/CO_2	CO_2/CO	C
10NiSi	8,6	0,6	2,2	3,1	t	2,8	1,4	1,4
10Ni10LaSi	3,8	0,4	1,2	1,4	t	2,7	1,2	1,2
10Ni30LaSi	3,6	0,3	0,8	1,3	t	2,8	1,6	1,0
10Ni50LaSi	5,3	0,4	1,2	2,1	0,2	2,5	1,8	0,4
10NiLa	1,1	0,1	0,5	0,3	0,3	3,7	0,6	0,2

t = traços (< 0,1 mol prod./mol glicerol conv.)

Considerando a reação de reforma a vapor do glicerol (Reação 2 - $C_3H_5(OH)_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 3CO_2 + 7H_2$) a razão H_2/CO_2 teórica seria de aproximadamente 2,3 (mol/mol). Pela Tabela 5, observa-se que as razões obtidas experimentalmente foram bem próximas da teórica, com valores um pouco acima do que seria obtido no equilíbrio (> 2,3), indicando que há uma maior formação de H_2 do que de CO_2 . Somente para o catalisador 10NiLa foi observado uma maior discrepância, sendo observada uma maior seletividade em H_2 e muito menor em CO_2 .

Já para a razão CO_2/CO o ideal seria obter um valor maior ou igual a 1, já que pela reação 'shift' (Reação 3 - $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$) o equilíbrio levaria a um valor da razão CO_2/CO teórica igual a 1 (mol/mol). Na reação 'shift', o CO , formado durante a reação é convertido em CO_2 e H_2 . Observa-se pela Tabela 5 que os valores obtidos para a razão CO_2/CO para quase todos os catalisadores foram maiores que o valor teórico. Com exceção do catalisador 10NiLa que apresentou uma maior seletividade em CO , os catalisadores se mostraram efetivos na conversão do CO em CO_2 .

As Figuras 15 a 19 apresentam o rendimento dos produtos gasosos ao longo da reação para os catalisadores.

Os catalisadores de suportes puros se apresentaram estáveis ao longo de toda a reação.

Figura 15 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10NiSi.

O catalisador 10NiSi (Figura 15) se apresentou ativo para a reação, mesmo com uma baixa conversão do glicerol. Observou-se que a pouca quantidade de glicerol convertida foi em produtos gasosos (Tabela 5) e uma pequena parte em produtos líquidos, já que o volume de efluente líquido coletado ao final da reação com esse catalisador não foi tão grande (Tabela 4).

Figura 16 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10NiLa.

A atividade do catalisador 10NiLa (Figura 16) foi baixa frente a reação de reforma a vapor do glicerol, com baixo rendimento dos produtos gasosos e baixa seletividade nos produtos desejados (Tabela 5). A sua conversão foi de 52% (Tabela 4), com um grande volume de efluente líquido, o que indica que a maior parte do glicerol foi convertida em produtos líquidos e não nos produtos gasosos desejados.

Os catalisadores de suportes mistos se apresentaram ativos, estáveis e seletivos nos produtos gasosos desejados (Tabela 5) ao longo de toda a reação (Figuras 17-19).

Figura 17 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10Ni10LaSi.

Todos os catalisadores de suportes mistos se apresentaram seletivos a H₂ (Tabela 5), com um alto rendimento desse produto.

Figura 18 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10Ni30LaSi.

Os catalisadores 10Ni10LaSi (Figura 17) e 10Ni30LaSi (Figura 18) apresentaram um melhor desempenho, já que o catalisador 10Ni50LaSi (Figura 19), mesmo se apresentando seletivo para os produtos desejados (Tabela 5), apresentou uma baixa conversão do glicerol (Tabela 4).

Figura 19 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10Ni50LaSi.

Dentre esses catalisadores, o único que apresentou uma seletividade considerável em eteno foi o catalisador 10Ni50LaSi, o que não é desejado, já que o eteno pode levar a formação de carbono pela sua polimerização (Reação 12), e o carbono por sua vez pode levar a desativação parcial ou total do catalisador.

Para catalisadores que levam Ni em sua composição, é esperada a formação de C filamentosos, onde o C formado ao longo da reação é depositado na interface suporte/fase ativa de Ni, formando um filamento separando o Ni metálico e o suporte. A formação desse filamento pode ocorrer até a desativação do catalisador por perda da fase ativa, que acontece com o rompimento do filamento (TRIMM, 1999), como mostrado na Figura 20. Assim, o Ni, que favorece a quebra das ligações C-C (formando CO, CO₂, CH₄ e H₂), perderia a sua propriedade e o desempenho do catalisador na reação seria afetado. Dessa forma, é interessante que o catalisador não favoreça a deposição do C ao longo da reação em sua superfície.

Figura 20 - Esquema de formação de C filamentosso num catalisador de Ni.

A formação de C pode ocorrer pela reação de dissociação do CH₄ (Reação 13), já que foi observada uma baixa seletividade em CH₄ na maioria dos catalisadores.

A formação de C pode também ocorrer pela decomposição do CO, que levaria a formação de CO₂ e de carbono pela chamada reação de Boudouard (Reação 14).

A ocorrência da reação de Boudouard (Reação 14) para os catalisadores com Ni deve ser considerada, visto que a presença de espécies de níquel em forma de cristalitos (NiO) – observada em alguns catalisadores nos ensaios de RTP e DRX – favorece a difusão de átomos de C. Essa difusão ocorre mais facilmente na presença de NiO pois essa espécie não interage tão fortemente com o suporte, sendo os átomos de carbono mais facilmente distribuídos na superfície entre o metal e o suporte. Já na presença de espécies de Ni que interagem mais fortemente com o suporte – como a espécie La₂NiO₄, encontrada em alguns catalisadores – essa difusão é mais dificultada. (BRADFORD; VANNICE, 1996).

A formação de C pode estar relacionada a dispersão da fase metálica no caso de reações de reforma a vapor, e espera-se que, quanto maior a dispersão da fase

metálica no suporte, menor a deposição de C ao longo da reação. A dispersão do Ni nos catalisadores foi discutida em relação ao tamanho dos cristais de NiO, calculado pela equação de Scherrer (Equação 9), e observou-se que com o aumento da quantidade de La_2O_3 no suporte a dispersão do metal ativo Ni provavelmente aumentou. Este fato pode explicar a diminuição da deposição de C nos catalisadores de suportes mistos com o aumento de La_2O_3 no suporte (Tabela 5).

A queda na formação de C com o aumento da quantidade de La nos suportes mistos pode ser explicada pelo fato de que, parte do CO_2 formado durante a reação adsorve no La_2O_3 formando um carbonato (Reação 6), esse carbonato é preferencialmente formado em catalisadores que possuem a espécie La_2NiO_4 – que foi observada pela caracterização das amostras. As espécies de C formadas nos sítios de Ni podem, então, ter sido removidas pelas espécies de oxigênio originário do carbonato, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Reação 7). (GUO et al., 2007; SLAGTERN et al., 1997)

Analisando todos os dados dos testes catalíticos observa-se que o catalisador 10Ni10LaSi foi o que apresentou a melhor conversão do glicerol, além de um ótimo rendimento e seletividade em H_2 , porém, este catalisador apresentou uma considerável formação de C e seletividade em CO.

Dessa forma, o catalisador de Ni com suporte misto 30LaSi foi o sistema escolhido para se prosseguir com a segunda parte do projeto. Esse catalisador se apresentou estável, com uma boa conversão do glicerol, um bom rendimento e seletividade em H_2 e uma menor formação de C se comparado com o 10Ni10LaSi.

5.1.2.1 Difratometria de raios X após reação

A Figura 21 apresenta os difratogramas dos catalisadores após as reações.

Para todos os difratogramas é observada a presença de picos referentes ao Ni^0 , em $2\theta \sim 44^\circ$ e 52° , indicando a redução total ou parcial da espécie Ni óxida presente no catalisador.

No difratograma do catalisador 10NiSi aparecem picos referentes a espécie NiO, em $2\theta \sim 43^\circ$ e 75° , como já era de se esperar, já que esse catalisador apresentou um baixo grau de redução no ensaio de RTP (Tabela 3).

Figura 21 - Difratomogramas dos catalisadores após reação.

Picos referentes ao La_2O_3 no catalisador 10NiLa aparecem, indicando que o suporte não sofreu redução, como era esperado. É observado também os dois picos referentes as espécies LaNiO_3 e La_2NiO_4 , em $2\theta \sim 24^\circ$ e 33° , isso indica que essas espécies não reduziram – já que este catalisador não apresentou uma redução de 100% no ensaio de RTP (Tabela 3) – ou que essas espécies se reduziram, mas sofreram oxidação ao longo da reação.

O depósito da espécie de carbono grafite é notada pela presença do pico em $2\theta \sim 26^\circ$ em todos os difratogramas (JCPDS 89-8487). (KOO et al., 2008; THERDTHIANWONG et al., 2008)

Nota-se pelos difratogramas que o pico referente ao C grafite diminui conforme aumenta a quantidade de La_2O_3 no catalisador. Isso indica que a presença do La_2O_3 no suporte diminui a deposição de C ordenado (grafite) no catalisador, esse resultado concorda com os resultados das reações já discutidos anteriormente.

5.2 PARTE 2 – Efeito do método de preparação do catalisador

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na segunda parte do trabalho.

Os resultados do catalisador 10Ni30LaSi preparado por impregnação úmida sequencial – escolhido na primeira parte – serão apresentados para base de comparação; 10Ni30LaSi (I-seq).

5.2.1 Caracterização

5.2.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise química dos suportes (La), e dos catalisadores (Ni).

Tabela 6 - Quantidade dos elementos La e Ni nos suportes e catalisadores.

Amostra	Quantidade (% mássica)			
	Suporte (La)		Catalisador (Ni)	
	Valor nominal	Valor real	Valor Nominal	Valor real
10Ni30LaSi (I-seq)	30	29,6 ± 2,5	10	9,7 ± 1,2
10Ni30LaSi (I-sim)	30	33,5 ± 1,8	10	9,8 ± 0,7
10Ni30LaSi (P+I)	30	31,3 ± 1,9	10	11,9 ± 0,9
10Ni30LaSi (P)	30	32,6 ± 1,0	10	10,6 ± 0,2

Os valores obtidos mostraram-se próximos aos teores nominais (10% de Ni e 30% de La nos suportes), indicando que as metodologias de preparação foram adequadas. Pequenas diferenças nos valores são decorrentes da manipulação dos reagentes durante os processos de preparação.

5.2.1.2 Fisissorção de nitrogênio

A Tabela 7 apresenta a área específica das amostras. Os catalisadores apresentaram valores de área específica, relativamente, altos.

Para o catalisador 10Ni30LaSi (P+I) pode-se observar uma pequena redução no valor da área específica ao se impregnar o Ni no suporte precipitado, que pode ser atribuída a aglomeração de partículas durante o processo da impregnação. (CHICA e SAYAS, 2009)

Tabela 7 - Áreas específicas dos suportes e dos catalisadores.

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	
	Suporte	Catalisador
10Ni30LaSi (I-seq)	101	138
10Ni30LaSi (I-sim)	-	121
10Ni30LaSi (P+I)	122	114
10Ni30LaSi (P)	-	98

Nota-se que a área do suporte 30LaSi preparado por precipitação é ligeiramente maior que a área do suporte preparado por impregnação, isso pode estar relacionado com o fato de que, na precipitação trabalha-se em condições de supersaturação para que a velocidade de precipitação seja alta, visando a formação de pequenas partículas. Nestas condições a velocidade de nucleação é maior que a velocidade de crescimento do cristal. A nucleação é a etapa em que as moléculas do soluto dispersas no solvente começam a se juntar em 'clusters', em escala nanométrica. Esses clusters constituem o núcleo e só se tornam estáveis a partir de um tamanho crítico, que depende das condições de operação (temperatura, supersaturação, irregularidades etc). Se o 'cluster' não atinge a estabilidade necessária ele dissolve novamente. O crescimento do cristal é consequência do crescimento do núcleo que atingiu o tamanho crítico do 'cluster'. A nucleação e o crescimento ocorrem simultaneamente, porém, é de se esperar que uma condição de supersaturação favoreça a formação de novos 'clusters'. Estes 'clusters' são partículas pequenas que apresentam maiores áreas superficiais. A maior parte do

crescimento dos cristais ocorre na etapa de envelhecimento, quando a suspensão é deixada em repouso por um período – neste caso, esse período pode ter sido insuficiente para que maiores cristais fossem gerados, o que diminuiria a área específica do material preparado.

O crescimento dos cristais no período de envelhecimento foi, possivelmente, mais eficiente no caso do catalisador preparado pelo método da co-precipitação, visto que este apresentou uma menor área específica.

5.2.1.3 Difratometria de raios X

A Figura 22 apresenta os difratogramas dos suportes dos catalisadores preparados pelos métodos da impregnação seqüencial (I-seq) e por precipitação do suporte seguida da impregnação do Ni (P+I).

Figura 22 - Difratomogramas dos suportes dos catalisadores preparados por I-seq e P+I.

Pelos difratogramas dos suportes percebe-se que o método de preparação influencia na estrutura cristalina do material. O suporte preparado por impregnação mostra um ombro que pode ser dividido entre as espécies SiO_2 e La_2O_3 bem dispersa, e um outro pico mais largo em $2\theta \sim 45^\circ$ também referente a espécie La_2O_3 . Já o difratograma do suporte preparado por precipitação de La_2O_3 sobre uma suspensão de SiO_2 , mostra alguns picos referentes às espécies La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$ (ω)

- JCPDS 36-1481), sendo ocultado o ombro da espécie SiO_2 . A fase $\text{La}(\text{OH})_3$ pode ter sido formada durante o processo de precipitação, devido a presença do NaOH que pode reagir com o $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ e formar $\text{La}(\text{OH})_3$.

Os difratogramas dos catalisadores preparados por impregnação sequencial (I-seq), impregnação simultânea (I-sim) precipitação do suporte seguida da impregnação do Ni (P+I) e co-precipitação (P) são apresentados na Figura 23.

Figura 23 - Difratogramas dos catalisadores preparados por diferentes métodos.

O único catalisador que apresentou picos da estrutura cristalina de NiO foi o catalisador preparado por impregnação simultânea. Isso sugere que nos outros catalisadores a espécie de Ni apresentaria uma melhor dispersão sobre o suporte, podendo formar as espécies LaNiO_3 e/ou LaNiO_4 que apresentariam picos coincidentes com os da espécie La_2O_3 e/ou $\text{La}(\text{OH})_3$.

5.2.1.4 Redução a temperatura programada

Os suportes preparados nessa parte (por impregnação e por precipitação, para posterior impregnação do Ni) não apresentaram redução na faixa de temperatura analisada (Figura 24).

Figura 24 - Perfis de RTP dos suportes dos catalisadores preparados por I-seq e P+I.

Dessa maneira, os picos apresentados nos perfis de RTP dos catalisadores (Figura 25) foram atribuídos a diferentes espécies de Ni.

Figura 25 - Perfis de RTP dos catalisadores preparados por diferentes métodos.

O pico que aparece nos perfis dos catalisadores 10Ni30LaSi (I-seq), 10Ni30LaSi (P+I) e 10Ni30LaSi (P) a 700°C pertence a espécie La_2NiO_4 , que apresenta redução acima de 600°C (GAO et al., 2008).

O pico que aparece em aproximadamente 900°C nos perfis dos catalisadores 10Ni30LaSi (P+I) e 10Ni30LaSi (P) pode ser atribuído a redução da espécie La_2NiO_4 que se encontra no 'bulk' do material, dessa maneira a redução dessa espécie a

menor temperatura seria da espécie que se encontra na superfície do catalisador (LIU; AU, 2003).

Já o catalisador 10Ni30LaSi (I-sim) apresenta picos de redução do NiO com diferentes interações com o suporte, a 380°C seria a redução do NiO que praticamente não interage com o suporte, e o segundo pico (420°C) se refere a redução do Ni^{2+} , da espécie óxida NiO, em fraca interação com o suporte (KIRUMAKKI et al., 2006). Devido a sua alta mobilidade, esse tipo de NiO é facilmente reduzido, e é relatado como 'free state' da fase ativa de Ni (XU et al., 2001). O pico que aparece em 600°C (Figura 26) seria referente a uma espécie de óxido de Ni relatado como 'bound state', pois apresenta uma maior interação com o suporte e assim, uma maior temperatura de redução, esse pico pode ser atribuído a redução da espécie La_2NiO_4 na superfície do material. (LIU; AU, 2003)

Figura 26 - Perfil de RTP do catalisador 10Ni30LaSi (I-sim).

No método da impregnação sequencial, o precursor da lantânia inicialmente adsorve no suporte comercial e forma o composto $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, posteriormente o Ni é adsorvido nesse composto formando então a espécie La_2NiO_4 . Em contraste, tanto o precursor da lantânia quanto do níquel estão competindo para a adsorção na sílica no método da impregnação simultânea. Dessa forma, espera-se que o catalisador preparado por impregnação simultânea não apresente uma superfície muito homogênea, sendo assim, a formação da espécie La_2NiO_4 é dificultada, pois o La_2O_3 não está disperso uniformemente sobre a sílica. (THERDTHIANWONG et al., 2008)

Os resultados das análises de RTP concordam com os difratogramas apresentados desses catalisadores, já que o único catalisador que apresentou picos da estrutura cristalina NiO (Figura 23) foi o único catalisador a apresentar a redução dessa espécie, 10Ni30LaSi (I-sim).

Pelas áreas dos picos de redução pode-se estimar quanto H₂ em mol foi necessário para reduzir a fase óxida e qual o grau de redutibilidade, ou seja, quanto das fases óxidas foi reduzido. A Tabela 8 mostra esses resultados.

Tabela 8 - Temperatura de ativação (°C), consumo de H₂ (mol) e grau de redução dos catalisadores.

Amostra	Temperatura de ativação	Consumo Real de H ₂ (x10 ⁻⁵)			Consumo Teórico de H ₂ (x10 ⁻⁵)	Grau de redução
		NiO	LaNiO ₃	La ₂ NiO ₄		
10Ni30LaSi (I-seq)	700	-	-	5,0	5,0	100%
10Ni30LaSi (I-sim)	600	5,8	-	2,6	9,6	87%
10Ni30LaSi (P+I)	700	-	-	4,8	5,8	82%
10Ni30LaSi (P)	700	-	-	2,6	5,4	48%

Pela Tabela 8 pode-se verificar que não ocorreu a redução total dos catalisadores 10Ni30LaSi (I-sim), 10Ni30LaSi (P+I) e 10Ni30LaSi (P), pois o número de mol de H₂ teoricamente necessário para a total redução é maior que o apresentado pelas áreas dos picos de redução.

O catalisador 10Ni30LaSi (P) apresentou a menor redutibilidade, o que pode interferir negativamente no processo da reforma a vapor do glicerol, já que a fase ativa do catalisador seria o Ni na forma metálica, e não na forma óxida.

5.2.2 Ensaios catalíticos

A Tabela 9 apresenta os valores de conversão do glicerol e o volume de efluente líquido coletado ao final da reação de 5h (produtos líquidos, água e glicerol não reagido) para as reações de reforma a vapor. Os valores de conversão foram calculados conforme a Equação 14.

Tabela 9 - Efluente líquido coletado e conversão do glicerol.

Catalisador	Efluente líquido (mL)	Conversão (%)
10Ni30LaSi (I-seq)	5,8	87
10Ni30LaSi (I-sim)	3,8	98
10Ni30LaSi (P+I)	4,5	81
10Ni30LaSi (P)	9,6	63

Percebe-se que a quantidade de líquido coletada está relacionada com a conversão do glicerol, quanto maior a quantidade de líquido, menor é a conversão apresentada pelo catalisador, isso está relacionado com a maior quantidade de glicerol presente no efluente coletado.

A baixa conversão do glicerol com o catalisador 10Ni30LaSi (P) pode estar relacionada com o seu baixo grau de redução do Ni, já que este apresentou somente 49% de redução no ensaio de RTP (Tabela 8).

Mesmo não apresentando a maior redutibilidade do Ni, o catalisador 10Ni30LaSi (I-sim) foi o que apresentou a maior conversão do glicerol na reação de reforma.

A Tabela 10 apresenta as seletividades médias dos produtos gasosos para cada catalisador, a razão H_2/CO_2 , a razão CO_2/CO e a quantidade de carbono formado por hora de reação.

Tabela 10 - Seletividade dos produtos gasosos (mol prod./mol glicerol conv.), razão H_2/CO_2 (mol/mol), razão CO_2/CO (mol/mol) e carbono formado (mmol/h).

Catalisador	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CO	C
10Ni30LaSi (I-seq)	3,6	0,3	0,8	1,3	t	2,8	1,6	1,0
10Ni30LaSi (I-sim)	4,3	0,5	1,2	1,7	t	2,5	1,4	1,0
10Ni30LaSi (P+I)	4,5	0,6	1,5	1,8	t	2,5	1,2	0,9
10Ni30LaSi (P)	1,1	0,2	0,8	0,3	t	3,7	0,4	0,04

t = traços (< 0,1 mol prod./mol glicerol conv.)

A baixa seletividade nos produtos gasosos para o catalisador 10Ni30LaSi (P) mostra que além de uma baixa conversão do glicerol, o catalisador não favoreceu a reação de reforma desse álcool. Como este catalisador apresentou um grande volume de efluente líquido coletado, pode-se sugerir que a maior parte do glicerol

convertido foi em produtos líquidos. Analisando a seletividade nos produtos gasosos desejados e o rendimento apresentado por esse catalisador (Figura 27), pode-se dizer então, que o catalisador 10Ni30LaSi (P) não se apresentou ativo para essa reação.

Figura 27 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – P.

Os catalisadores preparados pelos métodos da impregnação úmida sequencial (Figura 28), impregnação úmida simultânea (Figura 29) e precipitação do suporte seguida da impregnação do Ni (Figura 30) – 10Ni30LaSi (I-seq), 10Ni30LaSi (I-sim) e 10Ni30LaSi (P+I), respectivamente – se mostraram ativos frente a reação.

Figura 28 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – I-seq.

Figura 29 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – I-sim.

Figura 30 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – P+I.

Pela Tabela 10, percebe-se que os catalisadores que foram ativos para a reação apresentaram uma razão H₂/CO₂ próxima da teórica (2,3); e a razão CO₂/CO maior que a teórica (1), o que mostra que houve uma maior seletividade para o CO₂ do para o CO.

Os catalisadores 10Ni30LaSi (I-sim) e 10Ni30LaSi (P+I) apresentaram uma melhor conversão do glicerol e uma melhor seletividade nos produtos gasosos desejados se comparados com o catalisador escolhido na primeira parte do projeto, 10Ni30LaSi (I-seq). Entre esses dois catalisadores praticamente não houve diferença nas seletividades médias dos produtos gasosos e na formação de carbono.

O catalisador 10Ni30LaSi (P+I) apresentou uma ótima seletividade média em H_2 (Tabela 10) e uma boa conversão do glicerol (Tabela 9), porém, o rendimento para o H_2 e CO_2 caiu na última hora de reação ao mesmo tempo que o rendimento para o CO e CH_4 aumentou (Figura 30). Esse comportamento pode sugerir uma parcial desativação do catalisador frente a reação de reforma a vapor do glicerol.

O catalisador 10Ni30LaSi (I-sim) apresentou uma queda no rendimento de H_2 logo no início do processo e se apresentou estável ao longo de toda a reação (Figura 29), apresentou a melhor conversão do glicerol (Tabela 9) e uma ótima seletividade média em H_2 (Tabela 10). Dessa forma, esse método de preparo – impregnação úmida simultânea – foi o escolhido para dar continuidade ao projeto.

5.3 PARTE 3 – Efeito do teor de Ni no catalisador

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na terceira parte do trabalho.

Os resultados do catalisador 10Ni30LaSi preparado pelo método da impregnação úmida simultânea – escolhido na segunda parte – serão apresentados também, para base de comparação; 10Ni30LaSi (I-sim).

5.3.1 Caracterização

5.3.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A Tabela 11 apresenta os resultados da análise química dos suportes (La) e dos catalisadores preparados pelo método da impregnação úmida simultânea com diferentes teores de Ni.

Tabela 11 - Quantidade dos elementos La e Ni nos suportes e catalisadores.

Catalisadores	Quantidade (% mássica)			
	Suporte (La)		Catalisador (Ni)	
	Valor nominal	Valor real	Valor Nominal	Valor real
5Ni30LaSi (I-sim)	30	33,1 ± 2,9	5	4,6 ± 1,2
10Ni30LaSi (I-sim)	30	33,5 ± 1,8	10	9,8 ± 0,7
15Ni30LaSi (I-sim)	30	31,8 ± 1,6	15	16,8 ± 1,9

Os valores obtidos mostraram-se próximos aos teores nominais (5%, 10% e 15% de Ni; e 30% de La nos suportes), indicando que a metodologia de preparação por impregnação úmida simultânea foi adequada. Pequenas diferenças nos valores são decorrentes da manipulação dos reagentes durante o processo de preparação.

5.3.1.2 Fisissorção de nitrogênio

A Tabela 12 apresenta as áreas específicas das amostras. Os catalisadores apresentaram valores de áreas específicas relativamente próximos. O que implica que o teor de Ni no catalisador não apresentou uma influência significativa nessa propriedade.

Tabela 12 - Áreas específicas dos catalisadores.

Amostra	Área específica (m²g⁻¹)
5Ni30LaSi (I-sim)	110
10Ni30LaSi (I-sim)	121
15Ni30LaSi (I-sim)	97

5.3.1.3 Difratometria de raios X

Os difratogramas dos catalisadores com diferentes teores de Ni preparados por impregnação simultânea são apresentados na Figura 31.

Os três catalisadores apresentam o mesmo perfil nos difratogramas, em que somente são evidenciados picos da fase cristalina NiO, além de serem identificadas as estruturas apresentadas no suporte 30LaSi como na Figura 9.

Figura 31 - Difratogramas dos catalisadores com diferentes teores de Ni.

A diferença na intensidade dos picos de NiO está relacionada com a diferença no teor de Ni no catalisador, já que quanto menor o teor de Ni menos intensos são os picos apresentados.

5.3.1.4 Redução a temperatura programada

A Figura 32 apresenta os perfis de redução dos catalisadores preparados por impregnação úmida simultânea com diferentes teores de Ni.

Figura 32 - Perfis de RTP dos catalisadores preparados por I-sim.

O catalisador 10Ni30LaSi (I-sim) apresenta picos de redução do NiO com diferente interação com o suporte, a 380°C seria a redução de NiO que praticamente não interage com o suporte, e o segundo pico (420°C) se refere a redução do Ni^{2+} , da espécie óxida NiO, em fraca interação com o suporte (KIRUMAKKI et al., 2006). Devido a sua alta mobilidade, esse tipo de NiO é facilmente reduzido, e é relatado como 'free state' da fase ativa de Ni (XU et al., 2001). O pico que aparece em 600°C (Figura 26) seria referente a uma espécie de óxido de Ni relatado como 'bound state', pois apresenta uma maior interação com o suporte e assim, uma maior temperatura de redução, esse pico pode ser atribuído a redução da espécie La_2NiO_4 na superfície do material. (LIU; AU, 2003)

Já o catalisador 5Ni30LaSi (I-sim) apresentou um pico largo e pouco definido a baixa temperatura (380°C) e um ombro (400°C), a 380°C seria a redução de NiO que praticamente não interage com o suporte, e o ombro (400°C) se refere a redução do Ni^{2+} , da espécie óxida NiO, em fraca interação com o suporte (KIRUMAKKI et al., 2006).

O catalisador com o maior teor de Ni, 15Ni30LaSi (I-sim) apresenta um pico definido a 380°C que se refere a redução do NiO 'free state'. O ombro que aparece em 500°C (Figura 33) seria referente a espécie de óxido de Ni 'bound state', que apresenta uma maior interação com o suporte e assim, uma maior temperatura de redução, esse pico pode ser atribuído a redução da espécie La_2NiO_4 na superfície do material. (LIU; AU, 2003)

Figura 33 - Perfil de RTP do catalisador 15Ni30LaSi (I-sim).

Pelas áreas dos picos de redução pode-se estimar quanto H_2 em mol foi necessário para reduzir a fase óxida e qual o grau de redutibilidade, ou seja, quanto das fases óxidas foi reduzido. A Tabela 13 mostra esses resultados.

Tabela 13 - Temperatura de ativação ($^{\circ}C$), consumo de H_2 (mol) e grau de redução dos catalisadores.

Amostra	Temperatura de ativação	Consumo Real de H_2 ($\times 10^{-5}$)			Consumo Teórico de H_2 ($\times 10^{-5}$)	Grau de redução
		NiO	LaNiO ₃	La ₂ NiO ₄		
5Ni30LaSi (I-sim)	400	1,0	-	-	13,6	7%
10Ni30LaSi (I-sim)	600	5,8	-	2,6	9,6	87%
15Ni30LaSi (I-sim)	500	5,2	-	2,8	8,0	100%

O catalisador 5Ni30LaSi (I-sim) apresentou uma baixa redutibilidade, o que pode interferir negativamente no processo da reforma a vapor do glicerol, já que a fase ativa do catalisador seria o Ni na forma metálica, e não na forma óxida. É esperado então que esse catalisador não apresente um bom desempenho no processo da reforma a vapor do glicerol.

5.3.2 Ensaio catalíticos

A Tabela 14 apresenta o volume de efluente líquido coletado ao final de cada reação e a conversão do glicerol para cada catalisador.

Tabela 14 - Efluente líquido coletado e conversão do glicerol.

Catalisador	Efluente líquido (mL)	Conversão (%)
5Ni30LaSi (I-sim)	5,8	23
10Ni30LaSi (I-sim)	3,8	98
15Ni30LaSi (I-sim)	3,3	100

Observa-se que o catalisador com o menor teor de Ni apresentou a menor conversão do glicerol. Sabe-se que o Ni é um metal ativo na quebra da ligação C-C, que favorece a formação dos produtos CO_2 , CO, CH_4 e H_2 . Pode-se sugerir então que o baixo teor de Ni do catalisador 5Ni30LaSi (I-sim) não favoreceu tanto o rompimento dessa ligação, pois com o baixo teor de Ni a quantidade de sítios ativos também é baixa, e assim grande parte do glicerol não foi convertido em produtos. A maior quantidade de efluente líquido coletado ao final da reação para esse catalisador pode estar relacionada com a baixa conversão do glicerol. (LIU; AU, 2003)

O catalisador 5Ni30LaSi (I-sim) apresentou um baixo grau de redução do Ni no ensaio de RTP (Tabela 13), esse comportamento com certeza contribuiu com seu comportamento na reação de reforma a vapor do glicerol, já que se sabe que o Ni^0 é a fase ativa, que favorece o rompimento da ligação C-C e não o Ni na fase oxidada.

A Tabela 15 apresenta a seletividade média de cada catalisador nos produtos gasosos, a razão dos produtos H_2/CO_2 e dos produtos CO_2/CO , e a formação de carbono por hora de reação. Pela Tabela 15, percebe-se que os catalisadores apresentaram uma razão H_2/CO_2 maior ou bem próxima à teórica (2,3); e a razão CO_2/CO maior que a teórica (1), o que mostra que houve uma maior seletividade para o CO_2 do que para o CO.

Tabela 15 - Seletividade dos produtos gasosos (mol prod./mol glicerol conv.), razão H_2/CO_2 (mol/mol), razão CO_2/CO (mol/mol) e carbono formado (mmol/h).

Catalisador	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	H_2/CO_2	CO_2/CO	C
5Ni30LaSi (I-sim)	2,0	0,1	0,3	0,7	-	2,9	2,3	0,8
10Ni30LaSi (I-sim)	4,3	0,5	1,2	1,7	t	2,5	1,4	1,0
15Ni30LaSi (I-sim)	4,6	0,5	1,2	1,8	-	2,6	1,5	1,2

t = traços (< 0,1 mol prod./mol glicerol conv.)

Observa-se pela tabela, para o catalisador 5Ni30LaSi (I-sim), que o pouco glicerol convertido não foi convertido eficientemente nos produtos gasosos desejados, já que este catalisador apresentou uma baixa seletividade em H_2 e nos outros produtos e um baixo rendimento ao longo da reação (Figura 34). Dessa maneira, este catalisador não seria eficiente para o processo.

Figura 34 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 5Ni30LaSi.

Os catalisadores 10Ni30LaSi (I-sim) e 15Ni30LaSi (I-sim) apresentaram uma seletividade média nos produtos gasosos bem próximas. Apenas a seletividade em H_2 apresentou uma melhora com o aumento do teor de Ni, os demais produtos gasosos se mantiveram com a mesma seletividade para os dois catalisadores. Ambos os catalisadores se mantiveram ativos e estáveis ao longo de toda a reação (Figuras 35 e 36).

Figura 35 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 10Ni30LaSi.

Figura 36 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG – 15Ni30LaSi.

A formação de carbono ao longo da reação, para esses dois catalisadores apresentou uma pequena diferença. O catalisador com o maior teor de Ni, 15Ni30LaSi (I-sim) apresentou uma quantidade de carbono um pouco maior que o catalisador 10Ni30LaSi (I-sim). A formação desse carbono pode ter sido pela ocorrência da reação de Boudouard (Reação 14).

A reação de Boudouard (Reação 14) para os catalisadores com Ni deve ser considerada, visto que a presença de espécies de níquel em forma de cristalitos (NiO) – observada nos ensaios de RTP – favorece a difusão de átomos de carbono.

Mesmo com esse pequeno aumento na formação de carbono com o aumento no teor de Ni, o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) apresentou uma ótima seletividade em H₂ e 100% de conversão do glicerol. Dessa forma, seria interessante analisar o

comportamento de ambos os catalisadores, 10Ni30LaSi (I-sim) e 15Ni30LaSi (I-sim), em diferentes temperaturas de reação, para decidir qual sistema seria o mais promissor no processo da reação de reforma a vapor do glicerol.

5.4 PARTE 4 – Efeito da temperatura de reação

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na quarta parte do trabalho.

Os resultados dos testes catalíticos a 600°C dos catalisadores 10Ni30LaSi (I-sim) e 15Ni30LaSi (I-sim) – escolhidos na terceira parte – serão apresentados também, para base de comparação.

5.4.1 Ensaios catalíticos

A Tabela 16 apresenta o volume de efluente líquido coletado ao final de cada reação e a conversão do glicerol para cada catalisador em cada temperatura estudada.

Tabela 16 - Efluente líquido coletado e conversão do glicerol.

Temperatura	Efluente líquido (mL)	Conversão (%)
10Ni30LaSi (I-sim)		
500°C	4,3	77
600°C	3,8	98
700°C	2,8	100
15Ni30LaSi (I-sim)		
500°C	4,9	81
600°C	3,3	100
700°C	3,1	100

Percebe-se pela Tabela 16 que com o aumento da temperatura, a conversão do glicerol também tende a aumentar, e o volume de efluente líquido coletado no final da reação diminui.

A Tabela 17 apresenta a seletividade média de cada catalisador nos produtos gasosos, a razão dos produtos H_2/CO_2 e dos produtos CO_2/CO , e a formação de carbono por hora de reação.

Tabela 17 - Seletividade dos produtos gasosos (mol prod./mol glicerol conv.), razão H_2/CO_2 (mol/mol), razão CO_2/CO (mol/mol) e carbono formado (mmol/h).

Temperatura	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	H_2/CO_2	CO_2/CO	C
10Ni30LaSi (I-sim)								
500°C	1,7	0,4	0,1	0,7	-	2,4	7	1,3
600°C	4,3	0,5	1,2	1,7	t	2,5	1,4	1,0
700°C	3,1	0,1	1,3	0,8	-	3,9	0,6	0,7
15Ni30LaSi (I-sim)								
500°C	2,4	0,4	0,2	0,8	-	3	4	1,9
600°C	4,6	0,5	1,2	1,8	-	2,6	1,5	1,2
700°C	4,1	0,1	1,7	1,1	-	3,7	0,6	1,0

t = traços (< 0,1 mol prod./mol glicerol conv.)

Pela Tabela 17, percebe-se que os catalisadores apresentaram uma razão H_2/CO_2 maior ou bem próxima à teórica (2,3) em todas as temperaturas testadas, sendo então, a seletividade em H_2 maior que a seletividade em CO_2 em todas as temperaturas.

Já a razão CO_2/CO foi muito maior que a teórica (1) a 500°C, próxima à teórica a 600°C e menor a 700°C. A razão CO_2/CO diminui com o aumento da temperatura, o que mostra que a reação 'shift' (Reação 3), que é uma reação exotérmica, é desfavorecida em maiores temperaturas, passando a ocorrer a sua reação inversa a 700°C. Na reação de deslocamento gás-água (reação 'shift' – Reação 3), o CO , formado durante a reação de reforma a vapor é convertido em CO_2 e H_2 . Esta reação é reversível e seu equilíbrio é deslocado para a direita a baixas temperaturas. Já em temperaturas mais altas, o equilíbrio da reação é deslocado para a esquerda limitando a conversão de CO a CO_2 . Por esse motivo, a seletividade em CO aumenta com o aumento da temperatura.

Os dois catalisadores apresentaram o mesmo comportamento com a mudança de temperatura de reação. Com o aumento de temperatura, a seletividade em CO, para os dois catalisadores, aumentou e as seletividades em H₂, CH₄ e CO₂ para os dois catalisadores foram máximas a 600°C.

A variação de temperatura pode influenciar a formação de carbono no caso de reações de reforma a vapor. Pode-se observar que o aumento da temperatura ocasiona uma diminuição na deposição de carbono ao longo da reação.

Como já foi mencionado anteriormente, a reação de Boudouard (Reação 14) pode explicar a formação de carbono em catalisadores de Ni. Visto que essa reação é uma reação exotérmica, assim como a reação 'shift' (Reação 3), ela é desfavorecida em elevadas temperaturas. Assim, a formação de carbono a partir do consumo de CO está sendo desfavorecida a 700°C. Esse fato pode explicar também a maior seletividade em CO nessa temperatura.

Dessa forma, a formação de carbono a 700°C pode estar ocorrendo a partir da dissociação do CH₄ (Reação 13), que é uma reação endotérmica, favorecida a elevadas temperaturas. A dissociação do CH₄ (Reação 13) explicaria também a baixa seletividade nesse produto observada a 700°C, visto que ele estaria sendo consumido para a formação de C.

A baixa seletividade do metano também poderia estar relacionada com a sua reforma a vapor (Reação 15), já que esta também seria favorecida a elevadas temperaturas.

Como pode ser observado nas Figuras 37 e 38, as reações realizadas a 500°C não apresentaram um bom rendimento dos produtos gasosos.

Figura 37 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador 10Ni30LaSi (I-sim) – 500°C.

(■H₂ ●CH₄ ▲CO ▼CO₂ ◀C₂H₄)

Figura 38 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) – 500°C

(■H₂ ●CH₄ ▲CO ▼CO₂ ◀C₂H₄)

Como pode ser visto nas Figuras 39-42 e na Tabela 17, os dois catalisadores se apresentaram ativos e estáveis a 600°C e a 700°C.

Observa-se que, para todas as temperaturas, o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) se apresentou mais seletivo em H₂, enquanto os outros produtos tiveram praticamente a mesma seletividade para os dois catalisadores.

Figura 39 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador

Figura 40 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador

Figura 41 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador

Figura 42 - Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de RVG com o catalisador

A 600°C, o desempenho do catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) foi melhor que para as outras temperaturas, dessa maneira, agora se torna necessário saber se o catalisador é estável ao longo da reação por um período mais longo. Pois com o tempo, o catalisador poderia apresentar uma parcial ou total desativação devido a deposição de carbono.

5.5 PARTE 5 – Teste de estabilidade

5.5.1 Ensaio catalítico

A Tabela 18 apresenta o volume de efluente líquido coletado e a conversão do glicerol ao final da reação de reforma a vapor do glicerol para o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) no período de 5h e de 20h.

Observa-se que a conversão foi também de 100% no teste de estabilidade, e que o volume coletado no final da reação foi proporcional ao volume coletado ao final da reação de 5h, aproximadamente 4 vezes maior.

Tabela 18 - Efluente líquido coletado e conversão do glicerol.

Tempo de reação	Efluente líquido (mL)	Conversão (%)
15Ni30LaSi (I-sim) – 600°C		
5h	3,8	100
20h	14,7	100

A Tabela 19 apresenta a seletividade média nos produtos gasosos, a razão dos produtos H_2/CO_2 e dos produtos CO_2/CO , e a formação de carbono por hora de reação, para a reação de 5h e para o teste de estabilidade.

Tabela 19 - Seletividade dos produtos gasosos (mol prod./mol glicerol conv.), razão H_2/CO_2 (mol/mol), razão CO_2/CO (mol/mol) e carbono formado (mmol/h).

Tempo de reação	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	H_2/CO_2	CO_2/CO	C
15Ni30LaSi (I-sim) – 600°C								
5h	4,6	0,5	1,2	1,8	-	2,6	1,5	1,2
20h	4,2	0,4	1,0	1,4	t	2,9	1,4	1,1

t = traços (< 0,1 mol prod./mol glicerol conv.)

A seletividade para os produtos gasosos no teste de estabilidade se mostrou bem próxima do teste de 5h, com uma ligeira queda na seletividade em H_2 ; assim como se mostraram bem próximas a formação de carbono ao longo da reação e as razões dos produtos H_2/CO_2 e CO_2/CO . Dessa forma, o catalisador manteve o mesmo comportamento num período mais longo de reação.

Pela Figura 43, observa-se que o rendimento de H_2 decaiu logo no início da reação, porém se manteve constante após esse decaimento até o final da reação, mostrando que o catalisador não sofreu nenhum tipo de desativação.

Pode-se dizer então que o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) se mostrou ativo para a reação de reforma a vapor de glicerol, estável ao longo da reação por um período de 20h e seletivo para H_2 .

Figura 43 - Teste de estabilidade com o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim)

5.5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura pós reação

A Figura 44 apresenta a imagem obtida por MEV do catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) após o teste de estabilidade a 600°C, e evidencia a formação de carbono filamentoso ao longo da reação.

A Figura 20 mostra um esquema simplificado de como esse coque é formado.

Figura 44 - M.E.V. Para o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) após o teste de estabilidade.

Coque é o conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas (FIGUEREIDO; RIBEIRO,1989). O coqueamento consiste na deposição dessas substâncias

carbonadas sobre a superfície do catalisador, podendo causar bloqueio dos sítios ativos e levar à desativação do material.

De acordo com Figueiredo e Ribeiro (1989) a formação de coque sobre a superfície do catalisador ocorre com a adsorção e dissociação de substâncias carbonadas sobre a superfície metálica, que produz espécies de carbono altamente reativas ($C\alpha$). A maioria dos $C\alpha$ pode ser gaseificada, mas alguns são convertidos a $C\beta$, provavelmente por polimerização ou rearranjo do $C\alpha$.

O $C\beta$ pode ser gaseificado ou se dissolver e difundir através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal/suporte. Desta forma, cristalitos metálicos são destacados da superfície e transportados na ponta dos filamentos em crescimento. Este processo contínuo conduz à formação de carbonos filamentosos e mantém a superfície ativa disponível, porém o contínuo crescimento dos filamentos tem como consequência a fragmentação do catalisador com perda de fase, como mostrado no esquema da Figura 20. É possível também que ocorra a nucleação do $C\beta$ sobre a superfície, conduzindo a formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador, chamados carbono “encapsulante”. Dessa maneira, filamentos fibrosos de carbono são interessantes do ponto de vista cinético, pois permitem um maior tempo de exposição do níquel metálico, fazendo com que o catalisador se mantenha ativo no decorrer da reação mesmo com uma grande quantidade de carbono formada. Os demais depósitos carbonáceos não filamentosos encapsulam o metal obstruindo a fase metálica catalítica decrescendo a conversão com o tempo e desativando o catalisador.

De acordo com Lee e Li (2008), para catalisadores de Ni, menores tamanhos de partículas de Ni levariam a formação de carbono filamentoso com baixa taxa de crescimento, assim como partículas de Ni mais dispersas, devido a baixa força motriz para a difusão do carbono através dos cristalitos (LEE; LI, 2008; PASETYO; DO, 1999). Como foi visto ao longo do trabalho, a maior parte dos catalisadores estudados apresentaram uma boa dispersão de partículas de Ni, o que já sugeria a formação de carbono filamentoso ao longo das reações e foi confirmado com a Figura 44.

6 CONCLUSÃO

Com a primeira parte do projeto, na qual foi avaliada a influência do teor de La_2O_3 no suporte do catalisador, pode-se concluir que a adição de La_2O_3 no catalisador de Ni suportado em SiO_2 puro favoreceu a dispersão do Ni na superfície. Pelas caracterizações feitas percebeu-se que quanto maior o teor de La_2O_3 no suporte, maior a dispersão do Ni, o que foi favorecido pela formação das espécies LaNiO_3 e/ou La_2NiO_4 .

Com os dados dos ensaios catalíticos observou-se que a adição de La_2O_3 no catalisador de Ni suportado em SiO_2 puro, favoreceu a formação dos produtos gasosos H_2 e CO_2 , enquanto que a formação de C foi desfavorecida ao longo da reação. A queda da formação de C com o aumento de La_2O_3 no suporte ocorre principalmente devido a formação de um carbonato de La que retira as espécies de C depositadas nos sítios de Ni que possivelmente levariam a desativação do catalisador, isso ocorre preferencialmente nos catalisadores em que a espécie La_2NiO_4 é formada.

Na primeira parte do trabalho, o catalisador 10Ni10LaSi foi o que apresentou a melhor conversão do glicerol, além de um ótimo rendimento e seletividade em H_2 , porém, este catalisador apresentou uma considerável formação de C. Dessa forma, o catalisador de Ni com suporte misto 30LaSi foi o sistema escolhido para se prosseguir com a segunda parte do projeto. Esse catalisador se apresentou estável, com uma boa conversão do glicerol, um bom rendimento e seletividade em H_2 e uma menor formação de C se comparado com o 10Ni10LaSi.

Na segunda parte do projeto, concluiu-se que o método de preparo do catalisador tem influência nas propriedades do material, como sua área específica e espécies de Ni formadas durante o processo de preparação.

Na parte dos testes catalíticos, os catalisadores 10Ni30LaSi (I-sim) e 10Ni30LaSi (P+I) apresentaram um comportamento semelhante frente a seletividade em H_2 , conversão do glicerol e formação de carbono, porém, o catalisador 10Ni30LaSi (P+I) apresentou uma queda no rendimento de H_2 no final da reação. Dessa maneira, o método de preparo escolhido para dar continuidade ao projeto foi o da impregnação úmida simultânea, 10Ni30LaSi (I-sim).

Já na terceira parte do projeto, na qual foi avaliada a influência do teor de Ni no catalisador, concluiu-se que a quantidade de Ni na superfície do catalisador interfere na seletividade dos produtos H_2 , CO, CO_2 e CH_4 , devido a propriedade do metal de clivar ligações C-C. Sendo que os catalisadores com 10 e 15% de Ni suportado apresentaram melhores resultados que o catalisador com 5% de Ni. Com o aumento do teor de Ni no catalisador observou-se um ligeiro aumento na formação de carbono ao longo da reação, que pode ser explicado pelo favorecimento da reação de Boudouard (Reação 14) na presença de níquel na superfície do catalisador. Dessa forma, nessa parte, foram escolhidos os catalisadores 10Ni30LaSi (I-sim) e 15Ni30LaSi (I-sim) para se observar a influência da temperatura na reação de reforma a vapor de glicerol.

Na quarta parte do projeto, os catalisadores, que antes foram testados a $600^\circ C$, foram utilizados para a reação a $500^\circ C$ e a $700^\circ C$. Concluiu-se que a temperatura é um fator importante para a reação de reforma a vapor de glicerol. Pode-se observar que dependendo da temperatura, reações que ocorrem paralelamente com a reação de reforma a vapor do glicerol (Reação 2) são favorecidas ou não. Os catalisadores apresentaram um melhor desempenho a $600^\circ C$, sendo que o catalisador com o maior teor de Ni, 15Ni30LaSi (I-sim), apresentou a melhor seletividade em H_2 para todas as temperaturas.

Dessa forma, o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) foi então testado quanto a sua estabilidade num período de 20h, na qual se mostrou ter um comportamento equivalente àquele da reação de 5h, sem apresentar desativação ao longo da reação. Com a análise de microscopia eletrônica de varredura realizada no catalisador após a reação de estabilidade, pode-se confirmar o tipo de carbono formado ao longo da reação, sendo observada a formação de carbono filamentosos.

Por fim, pode-se concluir que o catalisador 15Ni30LaSi (I-sim) é um sistema promissor frente ao estudo de reforma a vapor de glicerol, pois apresentou total conversão do glicerol, excelente seletividade em H_2 , baixa deposição de carbono ao longo da reação e uma ótima estabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 129, p. 355-364, 2007.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 jan. 2012.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n. 26, p. 56-62, 2007.

AVERY, H. E. **Cinética química básica y mecanismos de reacción**. Barcelona: Reverte. 1982. 190 p.

BARBOSA, Ronald Leite. Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel. **Ciências Agrotecnológicas**, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1588-1593, 2008.

BESPALKO, N.; ROGER, A.C.; BUSSI, J. Estudio de la actividad catalítica para catalizadores MeLaZr (Me: Ni, Co) en la producción de hidrógeno por reformado de etanol. Comparación Ni/Co y presencia de Rh. Efecto de la adición de CO₂. In: XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Chile. Anais em CD-ROM, 2010.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. I. Catalyst characterization and activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 142, p. 73-96, 1996.

BRASIL. Ministério da Economia e da Inovação. DECRETO-LEI n.º 62/2006 de 21 de março. Diário da República I – Série-A, Brasília, 21 de março de 2006. Nº 57, p.2050.

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

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

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: UFSCar. 1987. 226 p.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J. In: 2º CURSO IBERO-AMERICANO SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E ADSORVENTES. São Carlos, SP, Brasil, 2001.

CARRERO, A.; CALLES, J. A.; VIZCAÍNO, A. J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, p. 82-94, 2007.

CHEN, H.; ZHANG, T.; DOU, B.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P.; GHADIRI, M.; DING, Y. Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 7208-7222, 2009.

CHEN, H.; YU, H.; PENG, F.; YANG, G.; WANG, H.; YANG, J.; TANG, Y. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO_3 . **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 333-339, 2010.

CHEN, H.; DING, Y.; CONG, N. T.; DOU, B.; DUPONT, V.; GHADIRI, M.; WILLIAMS, P. T. A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental. **Renewable Energy**, v. 36, p. 779-788, 2011.

CHEN, L. F.; GUO, P. J.; QIAO, M. H.; YAN, S. R.; LI, H. X.; SHEN, W.; XU, H. L.; FAN, K. N. Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. **Journal of Catalysis**, v. 257, p. 172-180, 2008.

CHICA, A.; SAYAS, S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. **Catalysis Today**, v. 146, p. 37-43, 2009.

CHIODO, V.; FRENI, S.; GALVAGNO, A.; MONDELLO, N.; FRUSTERI, F. Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 381, p. 1-7, 2010.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: USP. 1981. 377 p.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. U. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora Unicamp. 2006. 453 p.

COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 61-68, 2004.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition, Internet Version 2012; Editor-in-Chief: W.M. "Mickey" Haynes - Scientist Emeritus, National Institute of Standards and Technology.

CUI, Y.; ZHANG, H.; XU, H.; LI, W. The CO₂ reforming of CH₄ over Ni/La₂O₃/α-Al₂O₃ catalysts: The effect of La₂O₃ contents on the kinetic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 60-69, 2007.

DAUENHAUER, P. J.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D. Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates. **Journal of Catalysis**, v. 244, p. 238-247, 2006.

Dia a Dia Educação - Portal Educacional do Estado do Paraná. Secretaria da Educação, Governo do Estado do Paraná. Disponível em: <<http://www.diaadia.pr.gov.br>>. Acesso em: 29 jan. 2012.

DIEUZEIDE, M. L.; ROMERO, A.; AMADEO, N. Reformado de glicerol com vapor de água sobre catalizadores de Ni-Mg-Al. Distribución de productos. In: XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Chile. Anais em CD-ROM, 2010.

DOU, B.; DUPONT, V.; RICKETT, G.; BLAKEMAN, N.; WILLIAMS, P. T.; CHEN, H.; DING, Y.; GHADIRI, M. Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3540-3547, 2009.

DROGUETT, S. E. **Elementos de catálisis heterogênea**. Washington, D.C.: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983. 116 p.

ECHEGOYEN, Y.; SUELVE, I.; LÁZARO, M. J.; SANJUÁN, M. L.; MOLINER, R. Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts. Effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, p. 229-237, 2007.

FARRAUTO, R.; HWANG, S.; SHORE, L.; RUETTINGER, W.; LAMPERT, J.; GIROUX, T.; LIU, Y.; ILINICH, O. New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating hydrogen for the PEM fuel cell. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 1-27, 2003.

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

FERREIRA, F. F.; GRANADO, E.; GRANADO JR, W.; KYCIA, S. W.; BRUNO, D.; DROPPA JR, R. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 13, p. 46-53, 2006.

FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 659-666, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989. 352 p.

GALVITA, V. V.; SEMIN, G. L.; BELYAEV, V. D.; SEMIKOLENOV, A. A.; TSIKARAS, P.; SOBYANIN, V. A. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 220, p. 123-127, 2001.

GAO, J.; HOU, Z.; GUO, J.; ZHU, Y.; ZHENG, X. Catalytic conversion of methane and CO₂ to synthesis gas over a La₂O₃-modified SiO₂ supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor. **Catalysis Today**, v. 131, p. 278-284, 2008.

GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, p. 389-399, 2002.

GUO, C.; ZHANG, X.; ZHANG, J.; WANG, Y. Preparation of La_2NiO_4 catalyst and catalytic performance for partial oxidation of methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 269, p. 254-259, 2007.

International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC. Disponível em: <<http://www.iupac.org>>. Acesso em: 29 jan. 2012.

IRIONDO, A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GUEMEZ, M. B.; NAVARRO, R. M.; SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; FIERRO, J. L. G. Influence of La_2O_3 modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1275-1278, 2009.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data. Pensilvânia USA, 1994. CD ROM.

KIRUMAKKI, S. R.; SHPEIZER, B. G.; SAGAR, G. V.; CHARY, K. V. R.; CLEARFIELD, A. Hydrogenation of naphthalene over $\text{NiO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Structure-activity correlation. **Journal of Catalysis**, v. 242, p. 319-331, 2006.

KOO, K. Y.; ROH, H. S.; SEO, Y. T.; SEO, D. J.; YOON, W. L.; PARK, S. B. Coke study on MgO -promoted $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalyst in combined H_2O and CO_2 reforming of methane for gas to liquid (GTL) process. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, p. 183-190, 2008.

LAMY, C.; LIMA, A.; LE RHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Editora Acta. 1993. 240 p.

LEE, W. J.; LI, C. Z. Opposite effects of gas flow rate on the rate of formation of carbon during the pyrolysis of ethane and acetylene on a nickel mesh catalyst. **Carbon**, v. 46, p. 1208 –1217, 2008.

LI, G.; HU, L.; HILL, J. M. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. **Applied Catalysis A: General**, v. 301, p. 16-24, 2006.

LIU, B. S.; AU, C. T. Sol-gel-generated La_2NiO_4 for CH_4/CO_2 reforming. **Catalysis Letters**, v. 85, n. 3-4, p. 165-170, 2003.

MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 339-345, 2007.

MANFRO, R. L.; DA COSTA, A. F.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO_2 . **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 330-335, 2011.

MARIÑO, F. J.; CERRELLA, E. G.; DUHALDE, S.; JOBBAGY, M.; LABORDE, M. A. Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, n. 12, p. 1095-1101, 1998.

MARIÑO, F.; BARONETTI, G.; JOBBAGY, M.; LABORDE, M. Cu-Ni-K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported catalysts for ethanol steam reforming formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 238, p. 41-54, 2003.

MENEZES, A. O.; RODRIGUES, M. T.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A. 14^o Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas/PE. Anais em CD, 2007.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceriquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

NICHELE, V.; SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; GALLO, A.; DAL SANTO, V.; CRUCIANI, G.; CERRATO, G. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111-112, p. 225-232, 2012.

O verdadeiro Portal do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: 27 jan. 2012.

OCHOA, J.; GALLEGU, J.; MORENO, J.; MONDRAGÓN, F. Reformado de glicerol com vapor de água usando catalizadores del tipo Ni/M- Al_2O_3 (M: La, Ce y Pr). In: XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Chile. Anais em CD-ROM, 2010.

OLIVEIRA, A. R.; CALEGÁRIO, C. L. L.; GAIO, L. E.; BONACIM, C. A. G. Análise econômica e financeira do mercado brasileiro de combustíveis. **Custos e @gronegócios on line**, v. 7, n. 2, p. 132-147, 2011.

PASETYO, I.; DO, D. D. Pore structure alteration of porous carbon by catalytic coke deposition. **Carbon**, v. 37, p. 1909-1918, 1999.

POMPEO, F.; SANTORI, G.; NICHIO, N. N. Vaporeformación de glicerol. Estudio de catalizadores de Pt y Ni soportados sobre SiO₂. In: XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Chile. Anais em CD-ROM, 2010.

PORTAL H2 – A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível. Disponível em: <<http://www.portalh2.com.br>>. Acesso em: 27 jan. 2012.

Portal.periodicos.CAPES. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 28 jan. 2012.

RIVERA, O. M.; PERALTA, L. M.; GONZÁLEZ, E.; ESPERANZA, G. Comparison of catalysts for hydrogen production by the ethanol steam reforming reaction. Catalytic role of active metallic species in the ethanol steam reforming reaction pathway. In: 9th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. ECSOC-9, 2005. ref. A036.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. Interactions between Ni and La₂O₃ in Ni/La₂O₃ catalysts prepared using different Ni precursors. **Journal of Catalysis**, v. 161, p. 55-61, 1996.

SÁNCHEZ, E. A.; COMELLI, R. A. Desarrollo de catalizadores de Ni soportado sobre alumina para La producción de hidrogeno a partir de glicerol. In: XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Chile. Anais em CD-ROM, 2010.

SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. O Combustível “Hidrogênio”. **Millenium – Revista do ISPV**, n. 31, p. 252-270, 2005.

SCOTT, K.; TAAMA, W. M. ; ARGYROPOULOS, P. Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system. **Journal of Power Sources**, v. 79, p. 43-59, 1999.

SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 222, p. 180-191, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SLAGTERN, A.; SCHUURMAN, Y.; LECLERCQ, C.; VERYKIOS, X.; MIRODATOS, C. Specific features concerning the mechanism of methane reforming by carbon dioxide over Ni/La₂O₃ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 172, p. 118-126, 1997.

SLINN, M.; KENDALL, K.; MALLON, C.; ANDREWS, J. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5851-5858, 2008.

SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W.; WANG, W.; HAO, S. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 1075-1081, 2004.

SWAMI, S. M.; ABRAHAM, M. A. Integrated catalytic process for conversion of biomass to hydrogen. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2616-2622, 2006.

THERDTHIANWONG, S.; SIANGCHIN, C.; THERDTHIANWONG, A. Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 2, p. 160-168, 2008.

TRIMM, D. L. Catalysis for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v. 49, p. 3-10, 1999.

VELU, S.; SATOH, N.; GOPINATH, C. S.; SUZUKI, K. Oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production. **Catalysis Letters**, v. 82, n. 1-2, p. 145-152, 2002.

WENDT, H. ; LINARDI, M. ; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.

XU, Z.; LI, Y.; ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R.; DUAN, Z. Bound-state Ni species – a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, p. 45-53, 2001.

ZHANG, B. ; TANG, X. ; LI, Y. ; XU, Y. ; SHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2367-2373, 2007.